



FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Física Aplicada

***Cermets* bimetálicos de CuNi o CuFe combinados con
CeO₂ u óxidos mixtos relacionados (Ce-Gd y Ce-Tb)
aplicables como ánodos de pilas de combustible SOFC
para oxidación directa de metano**

MEMORIA

Para aspirar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

AITOR HORNÉS MARTÍNEZ

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2010

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Física Aplicada

***Cermets* bimetálicos de CuNi o CuFe combinados con
CeO₂ u óxidos mixtos relacionados (Ce-Gd y Ce-Tb)
aplicables como ánodos de pilas de combustible SOFC
para oxidación directa de metano**

Memoria presentada por Aitor Hornés Martínez para optar al
grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Dirigida por el Prof. Arturo Martínez-Arias

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2010

Contenido

| | |
|---|-----|
| Índice..... | 3 |
| Capítulo 1. Introducción | 13 |
| Capítulo 2. Objetivos | 85 |
| Capítulo 3. Experimental | 89 |
| Resultados y discusión | 153 |
| Capítulo 4. Materiales de referencia | 155 |
| Capítulo 5. <i>Cermets</i> | 184 |
| Capítulo 6. <i>Cermets</i> bimetálicos calcinados a baja temperatura | 277 |
| Capítulo 7. Conclusiones finales | 344 |
| Apéndices | 350 |

Acrónimos

AFC: Alkaline fuel cell (Pila de combustible alcalina).

BPG: Biomass produced-gas (Gas procedente de la biomasa).

CUS: Coordinatively unsaturated oxygen (Oxígeno coordinativamente insaturado).

CSZ: Cubic stabilized zirconia (Óxido de zirconio estabilizado en fase cúbica).

DCFC: Direct carbon fuel cell (Pila de combustible de conversión directa de carbón).

DDP: Digital diffraction pattern (Patrón de difracción digital).

DMFC: Direct methanol fuel cell (Pila de combustible de conversión directa de metanol).

EDL: Electrochemical double layer (Doble capa electroquímica).

EI: Electron ionization (Ionización electrónica).

EIS: Electrochemical impedance spectroscopy (Espectroscopía de impedancia electroquímica).

EPR: Electron paramagnetic resonance (Resonancia paramagnética electrónica).

ESRF: European Synchrotron Radiation Facility (Instalaciones europeas de radiación sincrotrón).

EVD: Electrochemical vapor deposition (Deposición electroquímica de vapor).

EXAFS: Extended X-ray absorption fine structure (Absorción de rayos X en la región extendida de estructura fina).

FEG: Field emission gun (Cañón de emisión de campo).

FFT: Fast Fourier transform (Transformada de Fourier rápida).

FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy (Espectroscopia infrarroja de Transformada de Fourier).

FWHM: Full width at half maximum (Anchura a mitad de altura).

GDC: Gadolinium doped-ceria (Óxido de cerio dopado con Gd).

HREM: High resolution electron microscopy (Microscopía electrónica de alta resolución).

ICP-AES: Inductively coupled plasma – Atomic emission spectroscopy (Espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo).

MCFC: Molten carbonate fuel cell (Pila de combustible de carbonatos fundidos).

MS: Mass spectrometry (Espectrometría de masas).

OCV: Open circuit voltage (Voltaje a circuito abierto).

OSC: Oxygen storage capacity (capacidad de almacenamiento de oxígeno).

PAFC: Phosphoric acid fuel cell (Pila de combustible de ácido fosfórico).

PRDF: Pseudo radial distribution function (función de distribución pseudo radial).

PEMFC: Proton-exchange membrane fuel cell (Pila de combustible de membrana de intercambio protónico).

RFC: Regenerative fuel cell (Pila de combustible regenerativa).

SDC: Samarium doped-ceria (Óxido de cerio dopado con Sm).

SOFC: Solid oxide fuel cell (Pila de combustible de óxido sólido).

TEC: Thermal expansion coefficient (Coeficiente de expansión térmica).

TPO: Temperature-programmed oxidation (Oxidación a temperatura programada).

TPR: Temperature-programmed reduction (Reducción a temperatura programada).

TXRF: Total reflexion X-ray fluorescence (Fluorescencia de rayos X por reflexión total).

TZP: Tetragonal zirconia polycrystal (Óxido de zirconio policristalino estabilizado en estructura tetragonal).

WGS: Water-gas shift (Reacción de desplazamiento de gas de agua).

XANES: X-ray absorption near edge structure (Absorción de rayos X en la región de estructura próxima al borde).

XAS: X-ray absorption spectroscopy (Espectroscopía de absorción de rayos X).

XEDS: X-ray energy dispersive spectroscopy (Espectroscopía de dispersión de energías de rayos X).

XPS: X-ray photoelectronic spectroscopy (Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X).

XRD: X-ray diffraction (Difracción de rayos X).

YSZ: Yttria-stabilised zirconia (Óxido de zirconio estabilizado con óxido de ytrio).

Índice

1. Introducción

| | |
|--|-----------|
| 1.1. La energía y el hombre..... | 13 |
| 1.1.1. Antecedentes..... | 13 |
| 1.1.2. Situación actual y perspectivas futuras..... | 14 |
| 1.1.2.1. El cenit del petróleo..... | 14 |
| 1.1.2.2. La dependencia del petróleo..... | 15 |
| 1.1.2.3. Cambio climático y sostenibilidad..... | 15 |
| 1.1.2.4. Otras fuentes de energía..... | 17 |
| 1.1.2.5. Estrategias actuales..... | 19 |
| 1.1.2.6. El metano. Una solución transitoria..... | 22 |
| 1.2. Pilas de combustible..... | 23 |
| 1.2.1. Desarrollo histórico..... | 23 |
| 1.2.2. Fundamento teórico y principios de operación..... | 25 |
| 1.2.3. Tipos de pilas de combustible..... | 27 |
| 1.2.3.1. Pilas de combustible alcalinas (AFC)..... | 27 |
| 1.2.3.2. Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC)..... | 28 |
| 1.2.3.3. Pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC)..... | 30 |
| 1.2.3.4. Pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC)..... | 32 |
| 1.2.3.5. Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)..... | 34 |
| 1.2.3.6. Otros tipos de pilas de combustible..... | 35 |
| 1.2.3.6.1. Pilas de combustible de conversión directa de metanol (DMFC)..... | 35 |
| 1.2.3.6.2. Pilas de combustible de conversión directa de carbón (DCFC)..... | 36 |
| 1.2.3.6.3. Pilas de combustible regenerativas (RFC)..... | 36 |
| 1.2.3.7. Aplicaciones..... | 36 |

| | | |
|-------------|---|-----------|
| 1.2.3.7.1. | Industria militar..... | 37 |
| 1.2.3.7.2. | Dispositivos portátiles..... | 37 |
| 1.2.3.7.3. | Abastecimiento energético de viviendas..... | 37 |
| 1.2.3.7.4. | Misiones espaciales..... | 37 |
| 1.2.3.7.5. | Generación de energía a gran escala..... | 38 |
| 1.2.3.7.6. | Transporte..... | 39 |
| 1.3. | Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)..... | 42 |
| 1.3.1. | Desarrollo histórico..... | 42 |
| 1.3.2. | Fundamento teórico y principios de operación..... | 44 |
| 1.3.2.1. | Análisis termodinámico..... | 44 |
| 1.3.2.2. | Análisis cinético..... | 46 |
| 1.3.3. | Elementos de una pila SOFC..... | 49 |
| 1.3.3.1. | Electrolitos..... | 50 |
| 1.3.3.1.1. | Electrolitos con estructura cúbica fluorita..... | 51 |
| 1.3.3.1.2. | Electrolitos con estructura perovskita..... | 56 |
| 1.3.3.1.3. | Electrolitos con otras estructuras..... | 57 |
| 1.3.3.2. | Cátodos..... | 58 |
| 1.3.3.3. | Interconectores..... | 60 |
| 1.3.3.4. | Sellos..... | 61 |
| 1.3.3.5. | Ánodos..... | 61 |
| 1.3.3.5.1. | Ánodos con estructura cúbica fluorita..... | 63 |
| 1.3.3.5.2. | Ánodos con estructura perovskita..... | 66 |
| 1.3.3.5.3. | Ánodos con estructura rutilo..... | 71 |
| 1.3.3.5.4. | Ánodos de bronce de wolframio..... | 72 |
| 1.3.3.5.5. | Ánodos con estructura pirocloro..... | 73 |
| 1.3.3.5.6. | Ánodos de composición química tipo espinela..... | 73 |
| 1.3.3.6. | Ánodos para la oxidación directa de hidrocarburos..... | 74 |
| 1.4. | Bibliografía..... | 76 |
| 2. | Objetivos..... | 85 |
| 3. | Experimental | |
| 3.1. | Síntesis de los materiales..... | 89 |
| 3.1.1. | Selección del método de preparación..... | 89 |

| | | |
|-------------|---|------------|
| 3.1.2. | Método de preparación de las microemulsiones inversas..... | 91 |
| 3.1.2.1. | Fundamento teórico..... | 91 |
| 3.1.2.2. | Metodología..... | 92 |
| 3.1.3. | Preparación de los <i>cermets</i> para ensayos en reactor..... | 92 |
| 3.1.4. | Preparación de los <i>cermets</i> y sándwiches para ensayos en monocelda... | 94 |
| 3.1.4.1. | Fundamento teórico..... | 94 |
| 3.1.4.2. | Metodología y equipo..... | 97 |
| 3.2. | Nomenclatura..... | 102 |
| 3.3. | Técnicas empleadas para la caracterización composicional, estructural, morfológica, química y eléctrica..... | 103 |
| 3.3.1. | Espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)..... | 103 |
| 3.3.1.1. | Fundamento teórico..... | 103 |
| 3.3.1.2. | Metodología y equipo..... | 104 |
| 3.3.2. | Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)..... | 104 |
| 3.3.2.1. | Fundamento teórico..... | 105 |
| 3.3.2.2. | Metodología y equipo..... | 105 |
| 3.3.3. | Determinación de la superficie específica..... | 106 |
| 3.3.3.1. | Fundamento teórico..... | 106 |
| 3.3.3.2. | Metodología y equipo..... | 107 |
| 3.3.4. | Difracción de rayos X (XRD)..... | 107 |
| 3.3.4.1. | Fundamento teórico..... | 107 |
| 3.3.4.2. | Metodología y equipo..... | 112 |
| 3.3.5. | Espectroscopía Raman..... | 112 |
| 3.3.5.1. | Fundamento teórico..... | 112 |
| 3.3.5.2. | Metodología y equipo..... | 114 |
| 3.3.6. | Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)..... | 114 |
| 3.3.6.1. | Fundamento teórico..... | 114 |
| 3.3.6.2. | Metodología y equipo..... | 116 |
| 3.3.7. | Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)..... | 117 |
| 3.3.7.1. | Fundamento teórico..... | 117 |
| 3.3.7.2. | Metodología y equipo..... | 121 |
| 3.3.8. | Microscopía electrónica de barrido (SEM)..... | 122 |
| 3.3.8.1. | Fundamento teórico..... | 122 |
| 3.3.8.2. | Metodología y equipo..... | 123 |

| | | |
|-------------|--|------------|
| 3.3.9. | Dilatometría..... | 123 |
| 3.3.9.1. | Fundamento teórico..... | 123 |
| 3.3.9.2. | Metodología y equipo..... | 124 |
| 3.3.10. | Compatibilidad química..... | 125 |
| 3.3.10.1. | Fundamento teórico..... | 125 |
| 3.3.10.2. | Metodología y equipo..... | 125 |
| 3.3.11. | Conductividad eléctrica..... | 126 |
| 3.3.11.1. | Fundamento teórico..... | 126 |
| 3.3.11.2. | Metodología y equipo..... | 127 |
| 3.4. | Técnicas empleadas para las medidas de actividad catalítica/redox..... | 129 |
| 3.4.1. | Espectrometría de masas (MS)..... | 129 |
| 3.4.1.1. | Fundamento teórico..... | 129 |
| 3.4.1.2. | Metodología y equipo..... | 131 |
| 3.4.2. | Análisis a temperatura programada (TP)..... | 132 |
| 3.4.2.1. | Ensayos de reducción a temperatura programada (TPR)..... | 132 |
| 3.4.2.1.1. | Fundamento teórico..... | 132 |
| 3.4.2.1.2. | Metodología y equipo..... | 132 |
| 3.4.2.2. | Ensayos de oxidación a temperatura programada (TPO)..... | 137 |
| 3.4.2.2.1. | Fundamento teórico..... | 137 |
| 3.4.2.2.2. | Metodología y equipo..... | 138 |
| 3.4.2.3. | Ensayos de intercambio isotópico a temperatura programada ... | 139 |
| 3.4.2.3.1. | Fundamento teórico..... | 139 |
| 3.4.2.3.2. | Metodología y equipo..... | 141 |
| 3.5. | Técnicas empleadas para la caracterización electroquímica <i>in situ</i>..... | 144 |
| 3.5.1. | Medida de la curva I-V..... | 144 |
| 3.5.1.1. | Fundamento teórico..... | 144 |
| 3.5.1.2. | Metodología y equipo..... | 145 |
| 3.5.2. | Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)..... | 145 |
| 3.5.2.1. | Fundamento teórico..... | 145 |
| 3.5.2.2. | Metodología y equipo..... | 147 |
| 3.6. | Bibliografía..... | 148 |

| | |
|--|------------|
| Resultados y discusión..... | 153 |
| 4. Materiales de referencia..... | 155 |
| 4.1. Óxido de cerio y óxidos mixtos relacionados..... | 155 |
| 4.1.1. Caracterización de los materiales frescos..... | 155 |
| 4.1.1.1. Caracterización morfológica, composicional y estructural..... | 155 |
| 4.1.1.1.1. Composición química..... | 155 |
| 4.1.1.1.2. Difracción de rayos X..... | 156 |
| 4.1.1.1.3. Espectroscopía Raman..... | 159 |
| 4.1.1.2. Caracterización textural..... | 162 |
| 4.1.1.2.1. Área BET..... | 162 |
| 4.1.2. Estudio de la actividad catalítica/redox..... | 162 |
| 4.1.2.1. CH ₄ -TPR..... | 162 |
| 4.2. Óxidos metálicos de referencia..... | 166 |
| 4.2.1. Caracterización de los materiales frescos..... | 166 |
| 4.2.1.1. Caracterización morfológica, composicional y estructural..... | 166 |
| 4.2.1.1.1. Composición química..... | 166 |
| 4.2.1.1.2. Difracción de rayos X..... | 166 |
| 4.2.1.1.3. Espectroscopía Raman..... | 169 |
| 4.2.1.2. Caracterización textural..... | 170 |
| 4.2.1.2.1. Área BET..... | 170 |
| 4.2.2. Estudio de la actividad catalítica/redox..... | 171 |
| 4.2.2.1. CH ₄ -TPR..... | 171 |
| 4.3. Caracterización de los materiales usados..... | 176 |
| 4.3.1. Caracterización de los depósitos de carbono..... | 176 |
| 4.3.2. Caracterización morfológica, estructural y textural tras TPO..... | 177 |
| 4.3.2.1. Difracción de rayos X..... | 177 |
| 4.3.2.2. Área BET..... | 178 |
| 4.4. Discusión general sobre relación estructura/actividad de los materiales de referencia..... | 179 |
| 4.4.1. Relación estructura/actividad de los óxidos de cerio..... | 179 |
| 4.4.2. Relación estructura/actividad de los óxidos metálicos..... | 180 |
| 4.5. Conclusiones parciales..... | 182 |

5. *Cermets*..... 184

Cermets monometálicos

| | |
|---|------------|
| 5.1. Caracterización de los materiales frescos..... | 185 |
| 5.1.1. <i>Cermets</i> monometálicos de Ni..... | 185 |
| 5.1.1.1. Caracterización morfológica, composicional y estructural..... | 185 |
| 5.1.1.1.1. Composición química..... | 185 |
| 5.1.1.1.2. Difracción de rayos X..... | 185 |
| 5.1.1.1.3. Espectroscopía Raman..... | 187 |
| 5.1.1.2. Caracterización textural..... | 189 |
| 5.1.1.2.1. Área BET..... | 189 |
| 5.1.2. <i>Cermets</i> monometálicos de Fe..... | 190 |
| 5.1.2.1. Caracterización morfológica, composicional y estructural..... | 190 |
| 5.1.2.1.1. Composición química..... | 190 |
| 5.1.2.1.2. Difracción de rayos X..... | 190 |
| 5.1.2.1.3. Espectroscopía Raman..... | 192 |
| 5.1.2.2. Caracterización textural..... | 193 |
| 5.1.2.2.1. Área BET..... | 193 |
| 5.2. Estudio de la actividad catalítica/redox..... | 194 |
| 5.2.1. CH ₄ -TPR..... | 194 |
| 5.3. Caracterización de los materiales usados..... | 200 |
| 5.3.1. Caracterización de los depósitos de carbono..... | 200 |
| 5.3.2. Caracterización morfológica, estructural y textural tras los ensayos TPO..... | 201 |
| 5.3.2.1. Difracción de rayos X..... | 201 |
| 5.3.2.2. Área BET..... | 204 |
| 5.4. Discusión general sobre relación estructura/actividad los <i>cermets</i> monometálicos..... | 205 |
| 5.5. Conclusiones parciales I..... | 208 |

Con formato: Izquierda

Cermets bimetálicos

| | |
|--|------------|
| 5.6. Caracterización de los materiales frescos..... | 211 |
| 5.6.1. <i>Cermets</i> bimetálicos de CuNi..... | 211 |
| 5.6.1.1. Caracterización estructural, composicional y morfológica..... | 211 |
| 5.6.1.1.1. Composición química..... | 211 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 5.6.1.1.2. | Difracción de rayos X..... | 211 |
| 5.6.1.1.3. | Espectroscopía Raman..... | 213 |
| 5.6.1.2. | Caracterización textural..... | 215 |
| 5.6.1.2.1. | Área BET..... | 215 |
| 5.6.2. | <i>Cermets</i> bimetálicos de CuFe..... | 215 |
| 5.6.2.1. | Caracterización estructural, composicional y morfológica..... | 215 |
| 5.6.2.1.1. | Composición química..... | 215 |
| 5.6.2.1.2. | Difracción de rayos X..... | 216 |
| 5.6.2.1.3. | Espectroscopía Raman..... | 217 |
| 5.6.2.2. | Caracterización superficial..... | 219 |
| 5.6.2.2.1. | Área BET..... | 219 |
| 5.7. | Estudio de la actividad catalítica/redox..... | 220 |
| 5.7.1. | H ₂ -TPR..... | 220 |
| 5.7.2. | CH ₄ -TPR de los <i>cermets</i> preoxidados..... | 224 |
| 5.7.3. | CH ₄ -TPR de los <i>cermets</i> prerreducidos..... | 227 |
| 5.8. | Caracterización de los materiales usados..... | 231 |
| 5.8.1. | Caracterización de los depósitos de carbono..... | 231 |
| 5.8.1.1. | TPO..... | 231 |
| 5.8.1.2. | Espectroscopía Raman..... | 232 |
| 5.8.1.3. | Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X..... | 235 |
| 5.8.2. | Caracterización morfológica, estructural y textural tras los ensayos CH ₄ -TPR..... | 236 |
| 5.8.2.1. | Difracción de rayos X..... | 236 |
| 5.8.2.2. | Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X..... | 239 |
| 5.8.2.3. | Área BET..... | 246 |
| 5.8.3. | Caracterización morfológica, estructural y textural tras los ensayos TPO..... | 246 |
| 5.8.3.1. | Difracción de rayos X..... | 246 |
| 5.8.3.2. | Área BET..... | 249 |
| 5.9. | Discusión general sobre relación estructura/actividad de los <i>cermets</i> bimetálicos..... | 250 |
| 5.10. | Estudio de la compatibilidad de los materiales en el contexto de pilas SOFC..... | 257 |
| 5.10.1. | Coefficiente de expansión térmica..... | 257 |
| 5.10.2. | Compatibilidad química ánodo-electrolito | 258 |

Con formato: Izquierda

| | |
|---|------------|
| 5.10.2.1. Ensayos de compatibilidad con YSZ..... | 258 |
| 5.10.2.2. Ensayos de compatibilidad con LSGM..... | 260 |
| 5.10.2.3. Ensayos de compatibilidad con GDC..... | 261 |
| 5.11. Análisis morfológico..... | 263 |
| 5.11.1. <i>Cermets</i> bimetálicos de CuNi..... | 263 |
| 5.11.2. <i>Cermets</i> bimetálicos de CuFe..... | 264 |
| 5.12. Estudio de la conductividad eléctrica..... | 266 |
| 5.13. Conclusiones parciales II..... | 268 |
| Bibliografía resultados y discusión..... | 270 |

6. *Cermets* bimetálicos calcinados a baja temperatura

| | |
|---|------------|
| 6.1. Caracterización de los materiales frescos..... | 277 |
| 6.1.1. <i>Cermets</i> bimetálicos de CuNi..... | 277 |
| 6.1.1.1. Caracterización estructural, morfológica y textural..... | 277 |
| 6.1.1.1.1. Difracción de rayos X..... | 277 |
| 6.1.1.1.2. Espectroscopía Raman..... | 279 |
| 6.1.1.1.3. Área BET..... | 281 |
| 6.1.2. <i>Cermets</i> bimetálicos de CuFe..... | 281 |
| 6.1.2.1. Caracterización estructural, morfológica y textural..... | 281 |
| 6.1.2.1.1. Difracción de rayos X..... | 281 |
| 6.1.2.1.2. Espectroscopía Raman..... | 283 |
| 6.1.2.1.3. Área BET..... | 284 |
| 6.2. Estudio XANES <i>in situ</i> y EXAFS..... | 285 |
| 6.2.1. Ensayos CH ₄ -TPR/XANES/MS..... | 285 |
| 6.2.1.1. <i>Cermet</i> CuNi-C/b..... | 286 |
| 6.2.1.1.1. Borde K del Cu..... | 286 |
| 6.2.1.1.2. Borde K del Ni..... | 287 |
| 6.2.1.1.3. Borde LIII del Ce..... | 288 |
| 6.2.1.2. <i>Cermet</i> CuNi-CG/b..... | 289 |
| 6.2.1.2.1. Borde K del Cu..... | 289 |
| 6.2.1.2.2. Borde K del Ni..... | 290 |
| 6.2.1.2.3. Borde LIII del Ce..... | 291 |
| 6.2.1.3. <i>Cermet</i> CuFe-C/b..... | 293 |
| 6.2.1.3.1. Borde K del Cu..... | 293 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 6.2.1.3.2. | Borde K del Fe..... | 293 |
| 6.2.1.3.3. | Borde LIII del Ce..... | 294 |
| 6.2.2 | CH ₄ -TPR de los <i>cermets</i> preoxidados..... | 295 |
| 6.2.3 | Análisis EXAFS..... | 299 |
| 6.2.4 | Caracterización de los materiales tras los ensayos CH ₄ -TPR/XANES/MS..... | 301 |
| 6.2.4.1. | Caracterización de los depósitos de carbono..... | 301 |
| 6.2.4.1.1. | ¹⁸ O ₂ -TPO..... | 301 |
| 6.2.4.1.2. | Espectroscopía Raman..... | 302 |
| 6.2.4.2. | Caracterización estructural, morfológica y textural..... | 304 |
| 6.2.4.2.1. | Difracción de rayos X..... | 304 |
| 6.2.4.2.2. | Análisis SEM-EDX..... | 305 |
| 6.3. | Estudio de las propiedades de transporte de oxígeno..... | 307 |
| 6.4. | Ensayos en monocelda..... | 315 |
| 6.4.1. | CuNi-C/c..... | 315 |
| 6.4.1.1. | Funcionamiento de la pila..... | 315 |
| 6.4.1.2. | Análisis SEM-EDX..... | 326 |
| 6.4.2. | CuNi-CT/c..... | 328 |
| 6.4.2.1. | Funcionamiento de la celda..... | 328 |
| 6.4.2.2. | Análisis SEM-EDX..... | 337 |
| 6.5. | Conclusiones parciales..... | 339 |
| 6.6. | Bibliografía..... | 341 |
| 7. | Conclusiones finales..... | 344 |

Apéndices

| | |
|--|-----|
| Publicaciones derivadas de la Tesis Doctoral | 350 |
|--|-----|

Capítulo 1.

Introducción

1.1. La energía y el hombre

1.1.1. Antecedentes

La energía es la capacidad que presentan ciertos cuerpos de producir trabajo. Las fuentes de energía son elaboraciones naturales más o menos complejas de las cuales puede extraerse energía para realizar un trabajo. El ser humano, a lo largo de la evolución de su especie, ha empleado diversas fuentes de energía. Éstas han ido siendo reemplazadas a medida que se han descubierto otras más eficientes.

Desde el último tercio del siglo XIX, el petróleo es la energía primaria más importante del mundo. El descubrimiento de los motores de combustión interna a finales del siglo XIX y de los motores a reacción en la década de los años 40 del siglo XX confirió a esta fuente de energía un papel predominante en el desarrollo económico del último siglo, al facilitar la movilidad de personas y mercancías.

El petróleo es un recurso único, que constituye para la humanidad una fuente de energía muy eficiente, fácil de extraer, transportar y utilizar, y una materia prima con la que obtener una gran variedad de materiales. Su abundante disponibilidad ha sido determinante en los profundos cambios que ha experimentado la humanidad en el último siglo, y la causa de la intensa dependencia actual, pues está presente por doquier y es la fuente de energía que mueve el 95% del transporte mundial. Por su fácil obtención, versatilidad, facilidad de transporte y almacenaje, y por la gran cantidad de energía que proporciona por unidad de volumen, el petróleo se convirtió, desde el inicio de su extracción comercial masiva a principios del siglo XX, en el combustible fósil que más ha contribuido al formidable desarrollo de la industria, la agricultura y los medios de transporte.

1.1.2. Situación actual y perspectivas futuras

1.1.2.1. El cénit del petróleo

Las estimaciones actuales apuntan a que la humanidad ha consumido, en tan solo cien años, cerca de la mitad del petróleo que existía inicialmente, y que necesitó millones de años para su formación. La hipótesis más aceptada que pronostica la tasa de agotamiento del petróleo es la conocida como teoría del pico de Hubbert o cénit del petróleo. Ésta predice que la producción mundial de petróleo llegará a su punto máximo y después declinará tan rápido como creció, resaltando el hecho de que el factor limitante de la extracción de petróleo es la energía requerida y no su coste económico. La figura 1.1 ilustra la proyección mundial de Hubbert en 1971 para la producción de petróleo y gas. Cabe destacar que en EE.UU. se ha cumplido puntualmente.

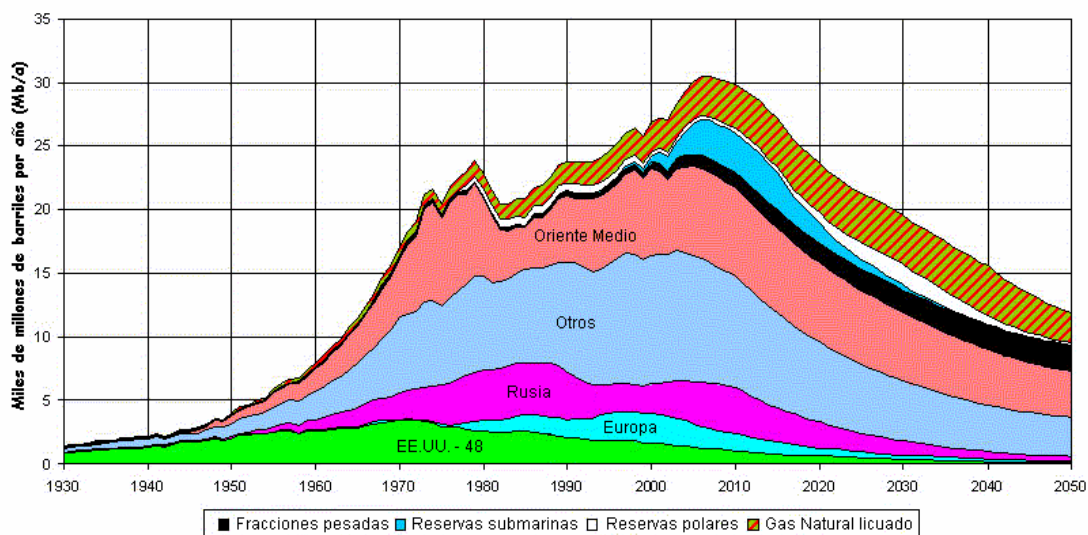


Figura 1.1. Proyección de la producción mundial de petróleo y gas natural licuado publicada por Hubbert en 1971 en Scientific American.

No es posible conocer con exactitud la fecha del cénit de la producción mundial de petróleo, pero casi todas las estimaciones actuales más fiables lo sitúan en algún momento entre los años 2004 y 2010. Saber la fecha exacta no es lo trascendente, sino el hecho de que estamos en los tiempos en que la producción ya no va a poder incrementarse de forma significativa, y en todo caso la tendencia que se espera para los próximos años es que comience a disminuir, a la par que el precio se incrementará.

1.1.2.2. La dependencia del petróleo

Hoy en día, nuestra sociedad y modo de vida actuales son posibles gracias al uso intensivo del petróleo. Actividades como la industria, la producción eléctrica, los transportes, la construcción, el turismo, la agricultura, etc., son muy dependientes de su disponibilidad.

En concreto, la producción comercial de alimentos se basa en el uso intensivo del petróleo, que posibilitó la mecanización de la agricultura y la extensión de los regadíos.

Se estima que, con el actual modelo de producción y distribución, por cada caloría de alimento que llega al consumidor final se requiere una media de 8 calorías de combustible fósil.

Pese a las inversiones realizadas, todavía no se dispone de sustitutos que puedan reemplazar al petróleo como fuente de energía, en especial para obtener carburantes para el transporte, ni como materia prima para los más de tres mil productos de uso común que de él se obtienen. El petróleo representa el 35% del consumo energético global y más del 90% de la energía empleada en el transporte.

1.1.2.3. Cambio climático y sostenibilidad

Si el agotamiento de los recursos no renovables es un problema, un riesgo mucho mayor asociado al modelo energético actual son el aumento de la temperatura y los cambios sobre el clima producidos. Las causas son las emisiones antropogénicas de los gases de efecto invernadero (CO_2 , CH_4 , N_2O , CFCs y O_3) ocasionadas por la extracción, producción, transformación, transporte y consumo de los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural), el transporte que emplea productos petrolíferos, la deforestación, la agricultura y la ganadería, y determinadas actividades industriales, como la fabricación de cemento (véase figura 1.2) [2].

Las emisiones y el cambio climático son responsabilidad histórica del 15% de la población mundial, la que habita en Estados Unidos, Europa, Japón y Australia, y de las élites de los países del sur. Las emisiones de China e India crecen rápidamente, pero su responsabilidad histórica es mínima, porque hay que relacionar las emisiones con la población, y tener en cuenta las emisiones históricas del último siglo.

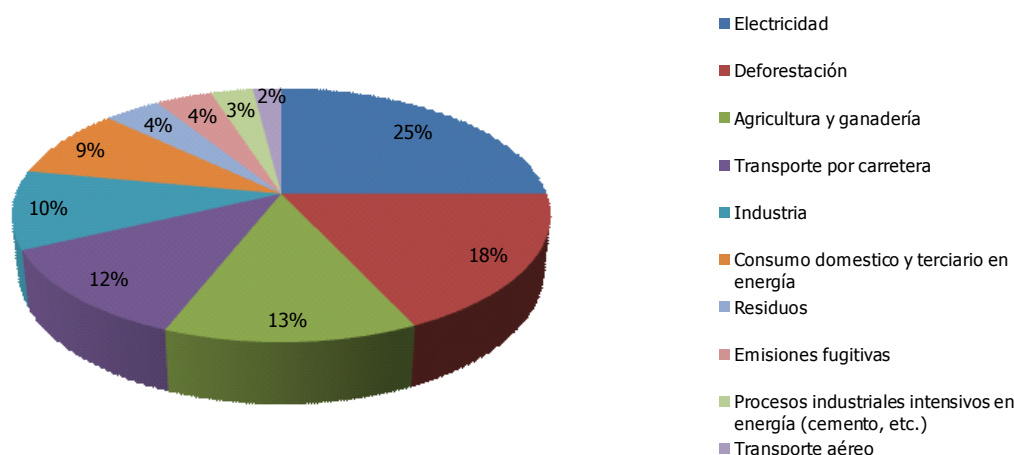


Figura 1.2. Análisis de emisiones contaminantes en función de los sectores causantes [2].

La sostenibilidad es el único futuro posible; pero para enderezar el rumbo y frenar las emisiones habrá que ir sustituyendo gradualmente los combustibles fósiles por energías renovables, mejorar la eficiencia energética y, lo más difícil, las pautas de consumo de una población acostumbrada al derroche. España es un ejemplo significativo, donde el aumento de las emisiones de CO₂ en la última década ha superado todas las previsiones, ligadas a un modelo económico poco productivo y basado en la dilapidación de los recursos. El desafío es aliviar y revertir estas tendencias para alcanzar un sistema energético realmente sostenible, capaz de preservar el equilibrio de los ecosistemas y fortalecer el desarrollo económico [3,4].

Para abordar este desafío, la receta más lógica, sencilla e inmediata que se puede adoptar es fomentar el ahorro energético mediante la reducción de la demanda, tratando de alcanzar una situación de eficiencia energética.

La eficiencia energética supone obtener los mismos bienes y servicios energéticos con mucha menos energía, con la misma o mayor calidad de vida, con menos contaminación, a un precio inferior al actual, alargando la vida de los recursos y con menos conflictos. Las tecnologías ya disponibles permitirán a la industria ahorrar entre el 10% y el 27% de su consumo actual de energía, según sectores, con una media del 16% [2]. Los ahorros posibles en usos domésticos y en los servicios podrían reducir a la mitad el consumo (y las facturas de gas y electricidad) con medidas como el aislamiento térmico, electrodomésticos más eficientes y las lámparas fluorescentes compactas.

1.1.2.4. Otras fuentes de energía

La otra posibilidad de reducir la contaminación causante del efecto invernadero es la reducción del consumo de petróleo, sustituyéndolo por otras alternativas energéticas. En la actualidad, las fuentes de energía basadas en recursos no renovables (combustibles fósiles y fisión nuclear), aportan el 86% del consumo global de energía. Las demás fuentes energéticas pueden complementar la producción de electricidad, pero no pueden actualmente reemplazar a las no renovables, y menos si la población mundial y las economías de los países continúan en crecimiento, figura 1.3.

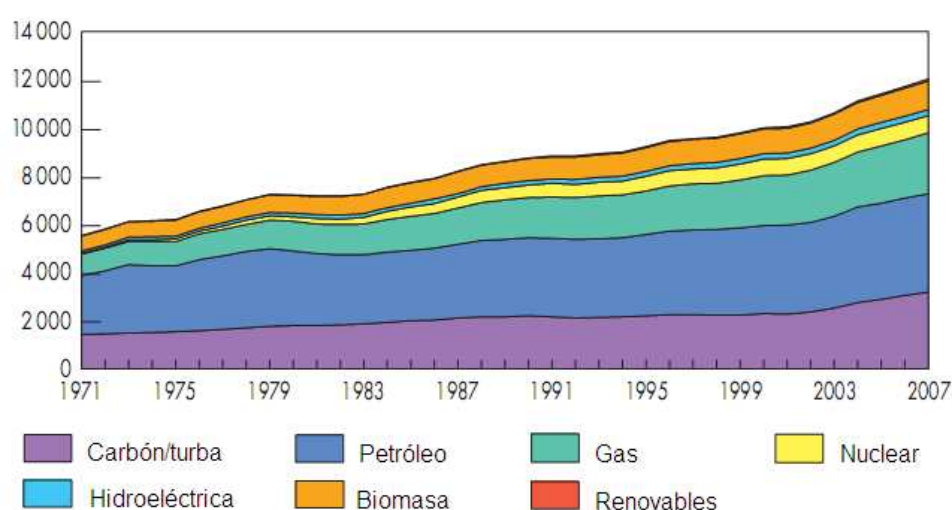


Figura 1.3. Evolución del suministro de cada una de las fuentes de energía primaria sobre el total del consumo mundial de 1971 a 2007 en millones de toneladas equivalentes de petróleo (MTPes). Fuente: Agencia Internacional de la Energía (AIE)

No existe, en la actualidad, una solución única a este problema puesto que, como puede verse a continuación, las otras fuentes energéticas que se plantean como posibles alternativas al petróleo presentan a su vez inconvenientes:

- **Carbón:** es pesado, poco eficiente, con poca versatilidad y grandes costes de extracción y de transporte. Es muy contaminante (tanto su minería como su combustión) y es uno de los causantes de la lluvia ácida, además de contribuir al efecto invernadero.
- **Gas natural:** tiene muchas ventajas y su uso industrial continúa aumentando, pero también contribuye al efecto invernadero y sigue una curva de Hubbert más pronunciada que la del petróleo, de modo que su declive se prevé que sea más pronunciado.

- **Fisión nuclear:** presenta, al menos en la actualidad, numerosas dificultades: el enorme coste (económico y energético) de la construcción y desmantelamiento de cada central nuclear; la falta de soluciones al tratamiento y almacenamiento de sus residuos, activos durante miles de años; el riesgo de accidentes nucleares y de atentados terroristas; los conflictos derivados de la proliferación; el gran impacto ambiental que genera la minería del uranio. En todo caso, el uranio también alcanzará su cenit en unos 25 años, o menos si aumenta el número de centrales.
- **Energía hidroeléctrica:** aporta el 2,3% de la energía global y tiene pocas posibilidades de aumentar significativamente. Las grandes presas conllevan fuertes impactos y obligan a desplazarse a las poblaciones residentes.
- **Energías renovables:** (solar, eólica, mareomotriz, geotérmica, biomasa, etc.) representan menos del 1% del total mundial, aunque su avance es firme. Su principal problema es que la energía que proporcionan es difícil de transportar y de almacenar. Sin embargo, las energías renovables podrían solucionar muchos problemas ambientales, como el cambio climático, los residuos radiactivos, las lluvias ácidas y la contaminación atmosférica. Podrían cubrir algo más de un tercio del consumo de electricidad en pocos años, y a largo plazo permitirán reducir las emisiones de CO₂, avanzando hacia un modelo energético “descarbonizado”.
- **Biocombustibles:** tienen peores prestaciones que los gasóleos y existe un debate creciente sobre las consecuencias de dedicar tierras fértiles a su cultivo. Por otro lado, dependen del petróleo, combustible omnipresente en todas las etapas del proceso agropecuario.
- **Fusión nuclear:** podría resolver todos los problemas energéticos pero los problemas tecnológicos a superar son enormes: temperaturas superiores a cien millones de grados (K); materiales que resistan las altas temperaturas y la radiación; y sobre todo, lograr un balance energético suficientemente positivo.
- **Hidrógeno:** a pesar de ser el elemento más abundante en el universo no es una fuente de energía, sino un vector energético, es decir, un portador de energía. Aunque no constituye un recurso renovable, puede

producirse mediante energía solar, eólica o hidráulica, aunque hoy en día casi el 95% se obtenga a partir de combustibles fósiles. Su densidad energética es tres veces superior a la de la gasolina y su combustión con el oxígeno, produce agua y calor. Como ventajas frente a otros combustibles fósiles destacan su alta densidad energética; disponibilidad; estabilidad; y esencialmente es un combustible "limpio" ya que su combustión con oxígeno sólo produce agua. Sus principales desventajas son su baja densidad energética en base volumétrica; almacenamiento en grandes contenedores; transporte y almacenamiento costosos y de implementación compleja; al ser un combustible secundario, consume energía en su producción a partir de diversos posibles precursores (agua, biomasa, combustibles fósiles).

1.1.2.5. Estrategias actuales

En la actualidad, prácticamente todas las actividades económicas del mundo se sustentan en el petróleo como fuente energética, representando alrededor del 40% de las necesidades energéticas mundiales. No obstante, otras fuentes de energía han ido ganando importancia llegando a desbancar al petróleo, al menos en Europa, del primer lugar en el mercado de fuentes primarias en los últimos años. En la figura 1.4 pueden verse las cuotas de mercado de consumo de energía primaria para el año 2007.

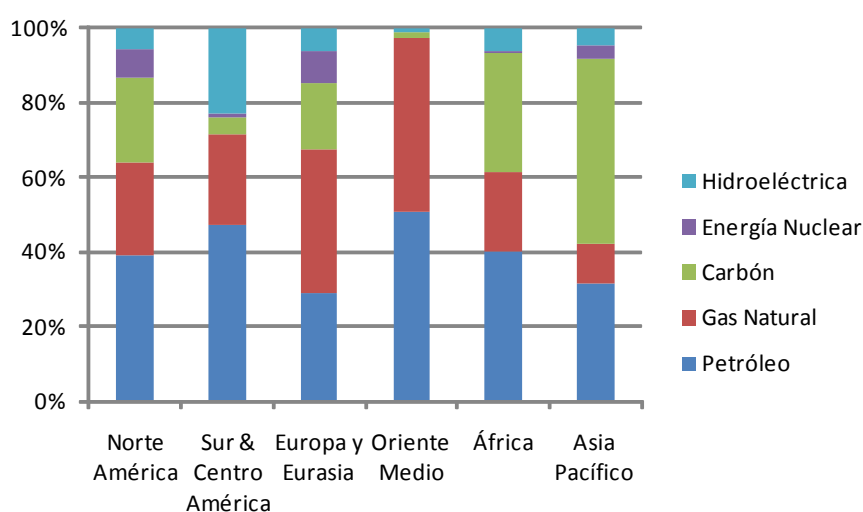


Figura 1.4. Cuotas de mercado de consumo de energía primaria en el año 2007.

Este reciente cambio de tendencia en lo referente al consumo de diferentes fuentes de energía se ha debido en gran medida a razones principalmente estratégicas como: la creciente demanda mundial de energía, la volatilidad del precio de los hidrocarburos, la necesidad de un abastecimiento de energía seguro e independiente de factores políticos, económicos y sociales, etc., aunque también han influido otros factores como el deseo social de un suministro de energía “limpio”, seguro, fiable y estable, acompañado por la sensibilización de una gran parte de la población hacia el fenómeno denominado “cambio climático”, cuyas consecuencias podrían llegar a ser muy graves e irreversibles.

La aparición de esta nueva situación ha provocado la creación, por parte de los gobiernos, de políticas que tratan de promover la introducción de medidas que fomentan el uso más eficiente de la energía y el suministro a partir de una proporción creciente de fuentes libres de carbono y/o recursos renovables (véase cuadro 1.1 adjunto).

Cuadro 1.1. Marco político internacional.

- Protocolo de Kyoto de la Convención de las Naciones Unidas sobre el cambio climático: reducir en 2008-12 las emisiones de gases con efecto invernadero en un 8% con respecto a los niveles de 1990.
- Libro Verde de la UE “Hacia una Estrategia Europea de Seguridad de Suministro Energético”: reducir la elevada dependencia energética exterior de la UE.
- Libro Blanco de la UE “Energía del Futuro”: doblar las fuentes de energía renovables del 6 al 12% en 2010.
- Nueva política UE de investigación (ERA–European Research Area).
- Coordinación de programas de investigación europeos, nacionales y regionales.

El desarrollo de tecnologías basadas en el empleo de la electricidad y el hidrógeno, como vector energético, representa, como se ha mencionado en la sección anterior, uno de los modos más prometedores de conseguirlo.

En este contexto aparecen las pilas de combustible mostrándose como el dispositivo más eficiente para convertir el hidrógeno, y otros combustibles, en electricidad. Debido a esta propiedad y a las características que presentan en

relación a su eficiencia, productividad y sostenibilidad en el suministro de energía, las pilas de combustible han sido consideradas como una tecnología clave para:

- Responder de manera segura y sostenible a la creciente demanda de energía, tanto en países desarrollados como en desarrollo.
- Reducir la emisión de gases de efecto invernadero y las potenciales consecuencias catastróficas del cambio del clima global.
- Reducir la emisión de contaminantes perjudiciales para la salud y el medioambiente.
- Permitir una transición de una economía energética basada en combustibles fósiles a otra basada en fuentes renovables.
- Diversificar el suministro energético de la Unión Europea (UE) reemplazando gradualmente el petróleo por gas natural y derivados.
- Contribuir y reforzar la tendencia hacia un suministro descentralizado de energía y la producción combinada de calor y electricidad (cogeneración).

Este cambio de concepción con respecto a las pilas de combustible se ha visto reflejado en la modificación de la estrategia en I+D que ha llevado a cabo la UE apoyando, de forma creciente, los proyectos de I+D y demostración de pilas de combustible en los sucesivos Programas Marco de Investigación, como puede verse en la figura 1.5:

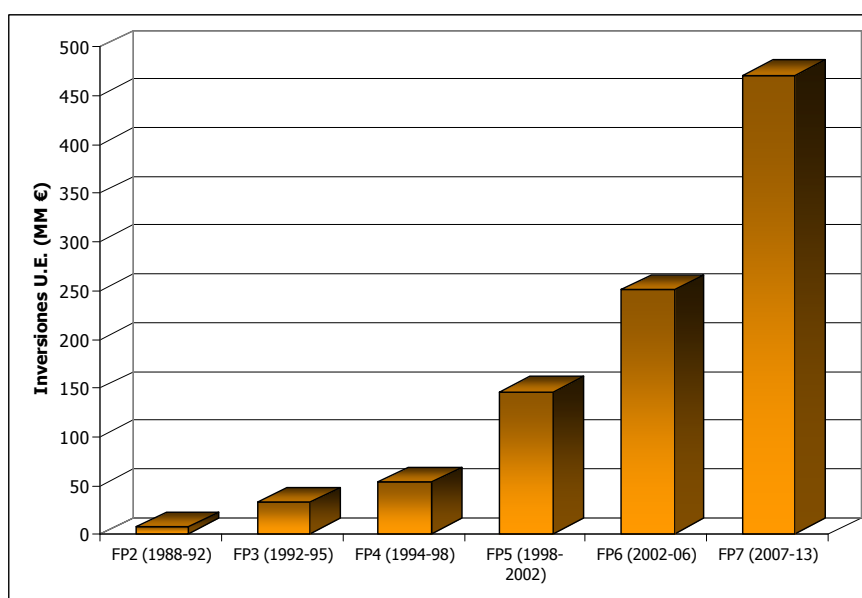


Figura 1.5. Evolución de las inversiones de la U.E. en proyectos sobre pilas de combustible.

1.1.2.6. El metano. Una solución transitoria

El hidrógeno, el elemento químico más abundante del planeta, puede extraerse del agua mediante electrolisis. Las ideas más creativas plantean la utilización de tecnologías renovables, como la eólica, solar, etc., para suministrar la energía necesaria para descomponer la molécula de agua, o incluso hacerlo directamente (hidrólisis). Este sistema no sería factible para paliar la necesidad de energía a nivel mundial sino que plantearía una deslocalización que aportaría grandes beneficios, principalmente relacionados con la reducción en las pérdidas producidas durante la distribución.

Sin embargo, mientras que las tecnologías que permitan tanto la producción como el almacenamiento eficiente de hidrógeno a gran escala, capaces de abastecer la demanda a partir de fuentes renovables de energía, no estén disponibles y, teniendo también en cuenta la imposibilidad de cambiar directamente el sistema energético actual a un suministro totalmente renovable, se hace necesaria una fase de transición a fin de crear la infraestructura necesaria y, asimismo, ir allanando el camino para la instauración futura del hidrógeno como vector primario de energía.

Una de las soluciones más prometedoras propuestas a corto-medio plazo se basa en el empleo de gas, por ejemplo el del yacimiento del mar del norte: CH_4 (95%), C_2H_6 (4%), C_4H_{10} (0,2%) y S (4 ppm), para la producción de hidrógeno y/o energía eléctrica directamente en pilas de combustible. Las ventajas del uso de este combustible son obvias ya que existe la oferta y las infraestructuras necesarias para su utilización e implantación. Además, su procesado en pilas de combustible aportaría beneficios medioambientales sobre otras tecnologías más convencionales debido, principalmente, a la mayor eficiencia mostrada por dichos dispositivos en lo que a la utilización del combustible se refiere.

1.2 Pilas de combustible

1.2.1. Desarrollo histórico

Aunque no queda del todo claro en la bibliografía existente [5,6], parece que los principios básicos de funcionamiento de las pilas de combustible fueron descubiertos por el científico suizo Christian Friedrich Schönbein entre el 1829 y 1868. Apareciendo la primera publicación en la edición de enero del *Philosophical Magazine* en 1839 [7]. Al mismo tiempo, Sir William Grove desarrolló una batería de celdas húmedas en 1839, basada en la electrólisis inversa de agua [8]. Ambos llamaron a su invento “batería de gas”.

Sin embargo, no fue hasta un siglo más tarde cuando se construyó una pila de combustible. Tras el trabajo realizado por científicos ilustres como Ludwig Mond y Carl Langer [9], Friedrich Wilhelm Ostwald [10], Walther Hermann Nernst [11], y Emir Baur [12], entre otros, que basaron su carrera en el estudio de estos sistemas proporcionando la mayoría del conocimiento teórico y práctico del funcionamiento de las pilas, el ingeniero británico Sir Francis Thomas Bacon construyó, en 1959, con éxito una pila alimentada con hidrógeno y oxígeno [13]. Quizá el descubrimiento más importante en el campo de las celdas de combustible en el siglo XX fue hecho por este mismo científico años antes, en 1932. Los primeros diseñadores empleaban electrodos de platino poroso, muy caros, y ácido sulfúrico, corrosivo. Bacon sustituyó el electrolito de H_2SO_4 por otro alcalino (KOH) que lleva a cabo su función tan bien como el ácido y no resulta corrosivo. A su vez, cambió los electrodos de platino por unos de níquel, más barato. Sin embargo, necesitó 27 años más para poner en marcha el dispositivo y probar su funcionamiento accionando una máquina de soldar.

A pesar del alto coste de los dispositivos desarrollados por Bacon, éstos llamaron la atención de la compañía Pratt & Whitney que adquirió la patente. Estos diseños fueron elegidos por la NASA para las fuentes de alimentación que suministraban electricidad y agua potable a los astronautas en la misión Apollo y para los STS Shuttle Orbiters. En 1959, con la ayuda de la compañía Marshall Aerospace, Bacon presentó una pila de combustible de 40 celdas capaz de producir 5 kW de potencia y con un rendimiento del 60% [12].

En 1958, dos químicos de la compañía General Electric desarrollaron la primera pila de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC).

Durante los primeros años 60, General Electric fabricó sistemas de alimentación basados en celdas de combustibles, empleados por la NASA y McDonnell Aircraft en las misiones Gemini.

El mismo año, un equipo encabezado por Harry Karl Ihrig construyó un tractor impulsado por una celda de combustible de 15 kW para Allis Chalmers que fue expuesto en EEUU en las ferias comerciales [14].



Figura 1.6. El doctor Harry Karl Ihrig conduciendo un tractor impulsado por una pila PEMFC.

La primera compañía en fabricar y comercializar un sistema estacionario de pilas de combustible fue United Technologies Corporation (UTC). Fueron empleados como central eléctrica de cogeneración en hospitales, universidades y grandes edificios de oficinas. La sección de esta corporación dedicada a la fabricación de pilas de combustible, UTC Power (o UTX), continúa comercializando esta pila de combustible bajo el nombre de PureCell 200 [15], un sistema de 200 kW de potencia. Además, sigue siendo el único proveedor de pilas de combustible para la NASA y los transbordadores espaciales. Actualmente está desarrollando pilas de combustible para automóviles, autobuses, y antenas de telefonía móvil. En el mercado de automoción.

Las pilas de combustible desarrolladas a partir de 1970 han ido encaminadas a conseguir los siguientes avances:

- Incrementar el área activa de la pila, mediante la supresión de las limitaciones debidas a la difusión en los electrodos.
- Reducción de costes en los catalizadores.
- Aumentar el rendimiento de la pila.
- Aumentar el tiempo de vida de la pila.

Conjuntamente, ha crecido el interés por el empleo de combustibles procedentes del petróleo, empleando la correspondiente unidad de reformado o mediante su alimentación directa a la pila.

A pesar de su éxito en los programas espaciales, estos sistemas se limitaron a este uso particular así como, posteriormente, a aplicaciones militares, donde el coste no era un problema. No fue hasta la década de los 80 cuando las pilas de combustible se convirtieron en una opción real para uso más amplio.

La importancia de este campo de investigación se ha visto recompensada con el premio Nobel de química del año 2007, otorgado a Gerhard Ertl, gracias a sus investigaciones a nivel fundamental en mecanismos de diferente índole como son los de oxidación de aceros, funcionamiento de las pilas de combustible, funcionamiento de catalizadores en los automóviles o el proceso de destrucción de la capa de ozono.

1.2.2. Fundamento teórico y principios de operación

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de convertir directamente la energía química, proveniente de la reacción entre un combustible y un comburente, en energía eléctrica y calor, con una alta eficiencia energética y una baja emisión de contaminantes. Estas características hacen que, de manera general, compitan favorablemente con los dispositivos de combustión interna y las baterías.

Los dispositivos de generación de energía convencionales, como los motores de combustión interna, necesitan transformaciones intermedias que producen trabajo mecánico y calor. Las pilas de combustible no están limitadas por ninguna limitación termodinámica asociada a dichos procesos, como el Ciclo de Carnot, lo que las permite ser más eficientes desde el punto de vista termodinámico. Además, como no se emplea la combustión, al separarse físicamente el combustible del comburente, la cantidad de productos contaminantes se ve reducida drásticamente.

Los principios de operación de una pila de combustible son, en muchos sentidos, similares a los de una batería. Las baterías son dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica que, mediante un proceso electroquímico, son capaces de generar electricidad. El suministro de energía cesa cuando se consumen los reactivos almacenados, teniendo que parar el proceso y reponer los correspondientes reactivos (recarga). En las pilas de combustible, por el contrario,

los reactivos (tanto el combustible como el comburente) provienen de una fuente externa. Permitiendo, de este modo, generar una corriente eléctrica de manera indefinida, en la medida en que pueda suministrarse combustible y comburente de forma continuada.

La estructura básica de una celda de combustible (como constituyente individual unitario de la pila) consta, en la configuración más habitual, de una lámina de electrolito en contacto con un ánodo y un cátodo a cada lado. En la figura 1.7 puede verse una representación esquemática de una celda unidad, mostrándose los gases reactivos y productos, así como el flujo de iones (iones óxido, en este caso particular) a través del electrolito:

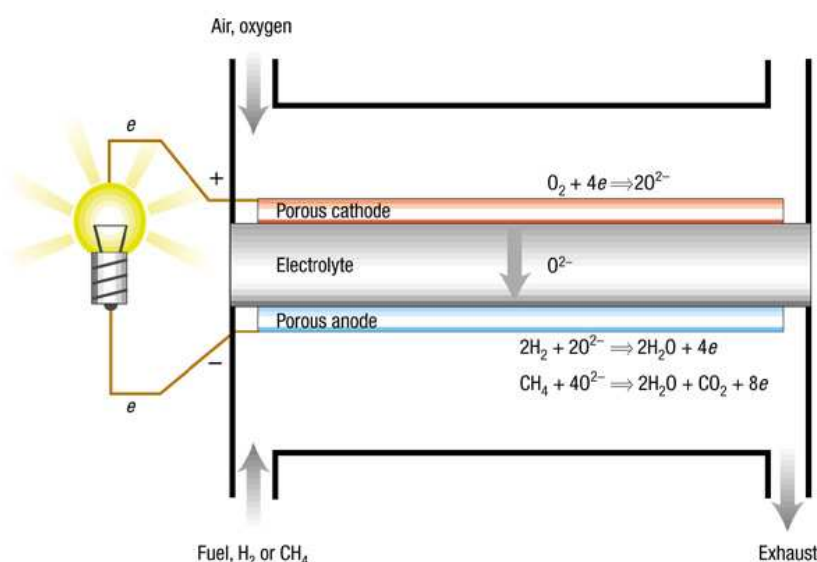


Figura 1.7. Esquema de una celda de combustible de transporte de O^{2-} alimentada por H_2 o CH_4 [16].

En una celda de combustible típica, se alimentan continuamente el combustible al ánodo (electrodo negativo) y el oxidante, normalmente oxígeno proveniente del aire, al cátodo (electrodo positivo). Las reacciones electroquímicas tienen lugar en los electrodos para generar una corriente eléctrica (iónica) a través del electrolito, mientras que otra corriente eléctrica complementaria (electrónica) es conducida al exterior para generar trabajo.

Estos dispositivos ofrecen ventajas sustanciales sobre la tecnología clásica de combustión, no solamente por el aumento de la eficiencia energética hasta niveles de 60–70%, como se describirá a continuación, si no que también aporta beneficios desde un punto de vista medioambiental.

funcionamiento de la pila. Esto provoca que su versatilidad, en cuanto al empleo de combustibles, se vea reducida a aquellos que se encuentren ya reformados (no contengan CO₂). Es por esto que se suelen emplear en aquellas aplicaciones en las que los costes no son un factor restrictivo (viajes espaciales, submarinos o simplemente uso militar), ya que es necesario un proceso completo de purificación tanto del H₂ como del O₂ empleados como reactivos. Esta susceptibilidad al envenenamiento afecta a la durabilidad de la pila e incrementa los costes. Hay que tener en cuenta, igualmente, que el empleo de un electrolito líquido plantea problemas de manejo, se requiere de un sistema de evacuación para el complejo de tratamiento de agua y su tiempo de vida es relativamente corto.

Las pilas AFC han mostrado un funcionamiento estable durante más de 8.000 h. Si bien, para ser económicamente viables deberían superar las 40.000 horas.

Las reacciones electroquímicas básicas para una AFC son:

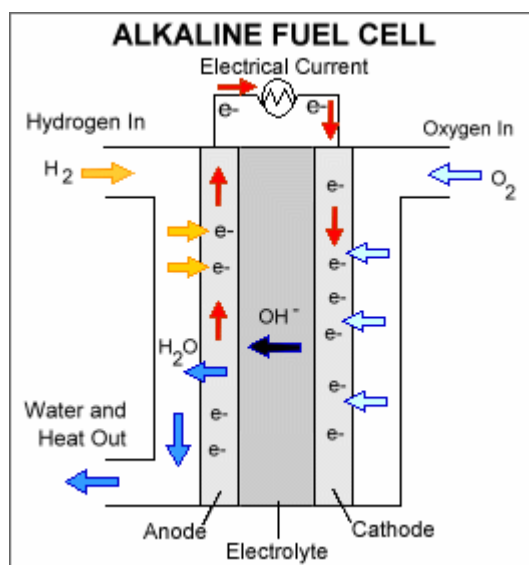
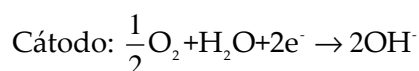


Figura 1.8. Esquema de operación de una celda AFC.

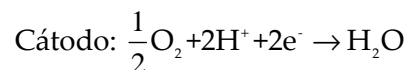
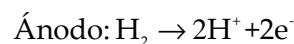
1.2.3.2. Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC)

Las pilas de combustible de ácido fosfórico están consideradas como la “primera generación” de pilas de combustible modernas. Es uno de los modelos más desarrollados y fue el primero en ser comercializado. Estas pilas fueron

desarrolladas para aplicaciones estacionarias de mediana escala. Se emplearon comercialmente en muchos países en estaciones generadoras de energía, hospitales, hoteles, edificios de oficinas, escuelas, etc., aunque también fueron utilizadas para propulsar vehículos pesados como, por ejemplo: autobuses urbanos. Presentan una eficiencia del 85% cuando se emplean para la cogeneración de electricidad y calor, alcanzando únicamente el 37–42% si se utilizan exclusivamente para generar electricidad. Este valor se encuentra sólo un poco por encima del alcanzado por las plantas convencionales de combustión (33–35%).

El electrolito empleado es ácido fosfórico (H_3PO_4) concentrado en estado líquido contenido en una matriz de teflón y carburo de silicio (PTFE-SiC), y los electrodos son de carbón poroso con catalizador de platino. La temperatura de operación usualmente supera los 423 K y la presión a la que operan es de 1 atm. Cada celda produce cerca de 1,1 V.

Las reacciones en ambos electrodos son las siguientes:



En la figura 1.9 se muestra el esquema de funcionamiento de una celda PAFC.

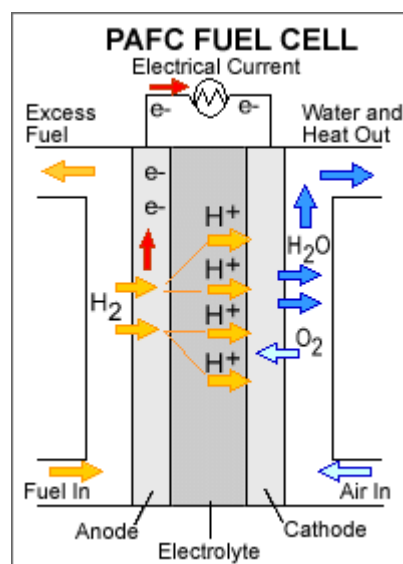


Figura 1.9. Esquema de operación de una celda PAFC.

Entre sus principales ventajas, destaca su elevada tolerancia al CO_2 (30%), lo que les permite trabajar con aire atmosférico directamente. Así mismo, el empleo de temperaturas de operación intermedias permite el aprovechamiento del calor

desprendido en equipos de cogeneración. Por último, destacar la baja volatilidad del electrolito incluso a 473 K, lo que le confiere buena estabilidad.

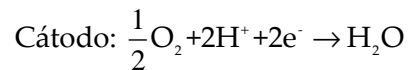
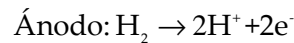
Las pilas PAFC se caracterizan por ser más tolerantes al envenenamiento por CO que las pilas PEMFC (descritas en la próxima sección), aunque únicamente alcancen una tolerancia máxima del 2% de CO. Otra desventaja es la corrosividad del electrolito a temperaturas medias, lo que plantea problemas de manejo y seguridad. Las pilas PAFC producen menos energía que otras pilas a igualdad de peso y volumen y presentan en general gran tamaño y peso, lo cual aumenta su precio. Otros inconvenientes son: el empleo de platino en sus electrodos que las encarece, la imposibilidad de reformar combustible de modo interno y la necesidad de alcanzar una temperatura determinada para su puesta en marcha.

1.2.3.3. Pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC)

Las pilas de combustible PEM (acrónimo de “proton exchange membrane”) fueron desarrolladas originalmente por General Electric en la década de los 60 para ser utilizadas en las misiones espaciales de la NASA (programa Gemini).

Inicialmente se emplearon como electrolitos membranas basadas en hidrocarburos, pero actualmente suelen emplearse membranas de ácido perfluorosulfónico, como el Nafion[®]. Estas membranas consisten en un esqueleto de politetrafluoroetileno (PTFE) con cadenas laterales de poliéteres vinílicos perfluorinados acabados en un grupo sulfónico. El Nafion, y otros derivados similares, están completamente fluorinados y por tanto no sufren una degradación tan rápida durante el funcionamiento de la pila, en tanto en cuanto los enlaces C–F son más estables que los C–H. Los electrodos suelen consistir en una pieza de carbón poroso sobre el cual se deposita como catalizador platino o platino-rutenio. La temperatura de operación está alrededor de los 333–353 K, lo que les permite tener un arranque más rápido que en las pilas que operan a mayor temperatura. Poseen elevadas densidades de potencia y pueden variar con relativa velocidad su punto de operación para suministrar la potencia demandada. Entre sus aplicaciones se incluyen sistemas de automoción, edificios o aplicaciones portátiles. La potencia suministrada por este tipo de pilas se encuentra entre 50 W y 75 kW.

Al igual que en el caso anterior las reacciones en ambos electrodos son:



La figura 1.10 muestra el esquema de funcionamiento de una celda PEMFC.

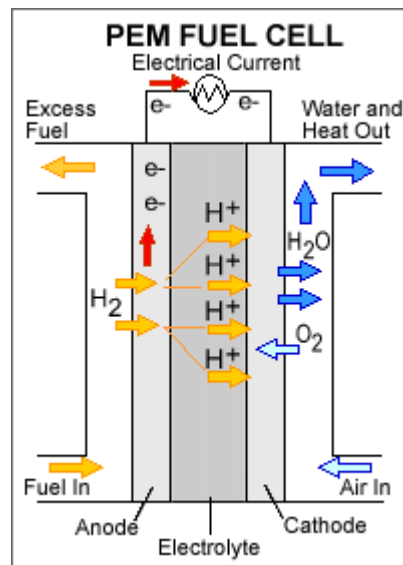


Figura 1.10. Esquema de operación de una celda PEMFC.

Únicamente necesitan hidrógeno, oxígeno del aire y agua para ponerse en funcionamiento, sin ningún requerimiento de uso de fluidos corrosivos como otros tipos de pilas. Las pilas PEM operan a temperaturas relativamente bajas, alrededor de 353 K. Este factor permite una rápida puesta en marcha (menor tiempo de calentamiento) y un menor desgaste de los componentes, lo que alarga la vida de la pila. Sin embargo, la utilización de metales nobles como Pt en los electrodos las encarece. Otro problema añadido del empleo de Pt es que éste es extremadamente sensible al envenenamiento por CO, haciendo necesario la introducción en el proceso de dispositivos que eliminen o reduzcan hasta niveles muy bajos (por debajo de 10 ppm) la concentración de CO en la corriente de combustible. Esto, a su vez, añade más costes. Actualmente se están estudiando los catalizadores bimetálicos Pt-Ru o incluso trimetálicos PtRuM (M=Ni, Co, Fe) [17,18] ya que presentan mayor resistencia al CO, si bien su máxima tolerancia está en torno a las 100 ppm.

Las pilas PEMFC se caracterizan por proporcionar densidades de corriente elevadas ofreciendo, además, ventajas como su reducido volumen y peso si se comparan con otro tipo de pilas.

Este tipo de pilas se pretenden emplear fundamentalmente para aplicaciones portátiles y algunos dispositivos electrónicos. Debido, además, a su rápido tiempo de respuesta, baja sensibilidad a la orientación y a la favorable relación potencia/peso que presentan, se hacen especialmente adecuadas para su utilización en vehículos de pasajeros, tales como: automóviles y autobuses. En este sentido, aparece un problema añadido en relación al uso de este tipo de pilas de combustible en vehículos, relacionado con el almacenamiento del hidrógeno. La mayoría de los automóviles propulsados por H_2 puro deben almacenarlo a bordo como gas comprimido en tanques presurizados. Debido a la baja densidad energética del hidrógeno, es difícil dotar a estos vehículos de la misma autonomía que aquellos alimentados con derivados del petróleo, normalmente 500 km. La utilización alternativa de combustibles líquidos de mayor densidad, como: metanol, etanol, gas natural, etc., requiere en este sentido la adición al motor de un reformador previo para obtener el hidrógeno. Esta necesidad añadida aumenta los costes y el mantenimiento.

1.2.3.4. Pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC)

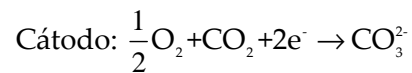
El origen de este tipo de pilas se remonta a la década de 1950 cuando tras las limitaciones mostradas por los electrolitos de óxido sólido, G.H.J. Broers y J.A.A. Ketelaar [19], centraron su trabajo en las sales de carbonatos fundidos.

Estas pilas emplean un electrolito compuesto por una sal de carbonato fundido suspendida en una matriz porosa y químicamente inerte de óxido de aluminio y litio ($LiAlO_2$). Por este electrolito circulan iones carbonato desde el cátodo hasta el ánodo (véase figura 1.10). Operan a temperaturas superiores a 923 K y a presiones comprendidas entre 1 y 10 atm. Debido a las altas temperaturas de operación no es necesario emplear catalizadores que contengan metales nobles en ambos electrodos, factor que abarata la pila.

Al contrario que las pilas AFC, PAFC y PEMFC, las pilas MCFC permiten el reformado interno de combustibles de mayor densidad energética que el hidrógeno debido a las elevadas temperaturas de operación, lo que las hace económicamente más rentables. Las pilas MCFC no son vulnerables al envenenamiento por CO o CO_2 , pudiendo emplear incluso CO como combustible. Típicamente el CO_2 generado en el ánodo se recicla llevándolo al cátodo donde se consume.

Debido a su alta resistencia, se piensa que pudieran ser capaces de reformar directamente carbón (ver sección 1.2.3.6.1), hecho que las hace atractivas. Las pilas MCFC presentan una mayor eficiencia que las de ácido fosfórico, pudiendo alcanzar rendimientos del 60%. Incluso pueden llegar al 85% capturando y empleando, en plantas de cogeneración, el vapor creado.

Las reacciones en ambos electrodos son las siguientes:



A continuación (figura 1.11) se muestra el esquema de funcionamiento de una celda MCFC.

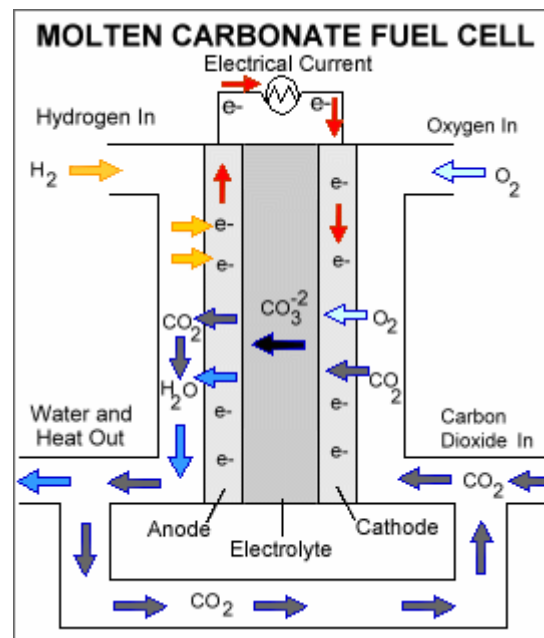


Figura 1.11. Esquema de operación de una celda MCFC.

La principal desventaja de la tecnología actual en pilas de este tipo es su durabilidad. Las elevadas temperaturas y presiones a las que las celdas operan y la corrosividad del electrolito empleado aceleran la corrosión y la aparición de averías en la pila. En la actualidad se están estudiando nuevos materiales resistentes a la corrosión y dimensionalmente estables. Otro factor a tener en cuenta es la posible disolución del óxido de níquel del cátodo en el electrolito, que causa problemas de funcionamiento. Presentan, además, una alta intolerancia al azufre y requieren un precalentamiento anterior a la puesta en marcha.

Las pilas MCFC se encuentran actualmente en fase de desarrollo para su empleo en centrales térmicas de carbón y gas natural para producir electricidad en aplicaciones industriales y militares.

1.2.3.5. Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)

Las pilas de combustible de óxido sólido utilizan como electrolito un sólido denso no poroso. Debido a esta característica, las celdas pueden presentar diferentes configuraciones: planar o tubular. Las pilas SOFC pueden lograr una eficiencia del 50–60% en la conversión del combustible a energía eléctrica, alcanzando un 80–85% si se emplean sistemas de cogeneración.

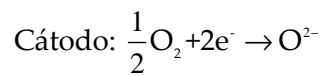
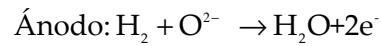
Estas pilas operan a temperaturas comprendidas entre 1073 y 1273 K. El empleo de temperaturas tan elevadas proporciona ventajas adicionales, eliminando la necesidad de utilización de metales nobles como catalizadores lo que reduce los costes en gran medida, y permitiendo el reformado interno de los combustibles, factor que aumenta su versatilidad y reduce los costes asociados a la adición de un reformador externo al sistema.

Las pilas SOFC son las más resistentes al envenenamiento por azufre y CO, pudiendo incluso emplear este último como combustible. Esta propiedad permite, igualmente, emplear gases procedentes del carbón.

Sin embargo, debido al empleo de temperaturas elevadas, aparecen diversos inconvenientes. Presentan una puesta en marcha lenta y requieren revestimiento térmico para conservar el calor y ofrecer cierta protección personal. Esta característica deshabilita, *a priori*, las pilas SOFC para aplicaciones portátiles y de transporte. Igualmente, la utilización de tan alta temperatura somete a los materiales a grandes esfuerzos, lo que afecta a su durabilidad. Estos problemas hacen que el desarrollo de materiales de bajo coste y elevada durabilidad a las temperaturas de operación de la pila sean factores clave para la implantación de esta tecnología en el mercado.

En este sentido, uno de los objetivos en este área de trabajo es la reducción de la temperatura de operación hasta alcanzar las denominadas temperaturas intermedias, inferiores a 1073 K. Esto provocaría menos problemas de durabilidad y menor coste.

Las reacciones en ambos electrodos son típicamente las siguientes:



A continuación, en la figura 1.12 se muestra el esquema de funcionamiento de una celda SOFC.

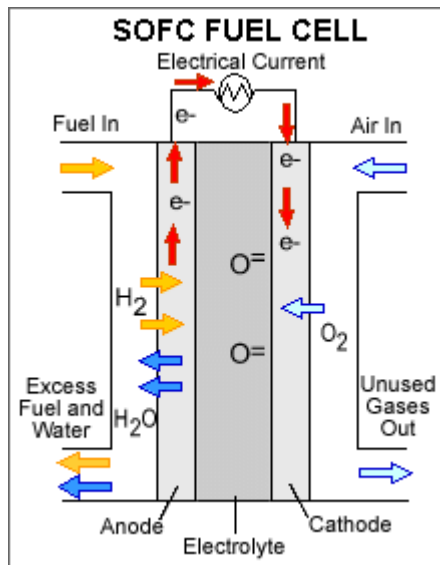


Figura 1.12. Esquema de operación de una celda SOFC.

1.2.3.6. Otros tipos de pilas de combustible

Seguidamente se describirán, brevemente, otro tipo de pilas que han ido surgiendo en los últimos años. Su diseño está basado fundamentalmente en los principales tipos de pilas explicados anteriormente.

1.2.3.6.1. Pilas de combustible de conversión directa de metanol (DMFC)

Estas pilas de combustible se basan en los mismos principios de operación que las pilas PEMFC, sin embargo, el combustible alimentado directamente al ánodo es metanol.

Las pilas DMFC no presentan muchos de los problemas de almacenamiento típicos de otras pilas debido a la mayor densidad energética del metanol. Además, el metanol ofrece una mayor facilidad para su transporte y suministro ya que al estar en estado líquido puede emplear la infraestructura existente.

Aunque en los últimos años se ha trabajado mucho en estos sistemas, la tecnología DMFC es relativamente nueva comparada con la que emplea H_2 como combustible, y aun necesita más investigación para su futura implantación.

1.2.3.6.2. Pilas de combustible de conversión directa de carbón (DCFC)

En las pilas DCFC se alimenta carbón elemental que es electroquímicamente oxidado para generar electricidad. La utilización de carbón presenta ventajas como su disponibilidad, su fácil transporte y almacenaje y su elevada densidad energética por unidad de volumen. Se piensa que esta tecnología podría sustituir a las grandes centrales térmicas de carbón, reduciendo en gran medida la contaminación producida en éstas.

El concepto de las pilas DCFC no es nuevo, ya se conocía a principios del siglo XX [20]. Este tipo de pilas de combustible realiza modificaciones sobre la tecnología SOFC [21] y/o MCFC [22] de tal manera que se pueda alimentar carbón sólido directamente como combustible.

1.2.3.6.3. Pilas de combustible regenerativas (RFC)

Las pilas de combustible regenerativas se comportan igual que la mayoría de las otras pilas: producen electricidad a partir de la reacción del hidrógeno con el oxígeno, y generan calor y agua. Sin embargo, este sistema incluye un electrolizador capaz de separar, capturando la energía solar con un panel para producir una corriente eléctrica, el agua producida en oxígeno e hidrógeno. Este último es realimentado a la pila de combustible.

1.2.3.7. **Aplicaciones**

En la actualidad existen muchos fabricantes desarrollando pilas de combustible para aplicaciones de muy diferente naturaleza. A continuación se presentan los principales usos de estas pilas:

1.2.3.7.1. Industria militar

Se espera que las aplicaciones militares supongan un mercado muy significativo para la tecnología de pilas de combustible. La eficiencia, versatilidad, prolongado tiempo de funcionamiento y su operatividad sin ruidos, hacen de las pilas de combustible sistemas a la medida para las necesidades militares, que podrían aportar soluciones de generación energética válidas para el equipamiento militar portátil terrestre o marítimo. Desde 1980 la marina estadounidense ha empleado pilas de combustible en embarcaciones para el estudio de profundidades marinas y en submarinos no tripulados.

1.2.3.7.2. Dispositivos portátiles

El desarrollo continuo de las pilas de combustible ha contribuido al desarrollo de numerosos dispositivos electrónicos móviles. La miniaturización ofrece importantes ventajas respecto a las baterías convencionales, como el incremento del tiempo de operación, la reducción de peso y la facilidad de recarga.

Para este tipo de aplicaciones como ordenadores portátiles, teléfonos móviles y videocámaras, es necesario cumplir algunas condiciones: baja temperatura de operación, disponibilidad de combustible y activación rápida. Debido a estos parámetros, la investigación se centra en dos tipos de pilas: las pilas de membrana polimérica (PEMFC) y las pilas de combustible de metanol directo (DMFC).

El uso de metanol en las DMFC ofrece una gran ventaja sobre las baterías sólidas en cuanto a la recarga del combustible, que sustituye a la carga eléctrica externa durante largos periodos de tiempo. Las desventajas actuales se relacionan con el coste de los catalizadores de Pt necesarios para convertir el metanol en energía eléctrica y CO₂ a bajas temperaturas. Los desarrollos de DMFC en Estados Unidos se centran en el suministro energético a teléfonos móviles, mientras que en Alemania se centran más en aplicaciones para ordenadores portátiles.

1.2.3.7.3. Abastecimiento energético de viviendas

Las dificultades técnicas a la hora de diseñar las pilas de combustibles se simplifican en las aplicaciones estáticas. La mayoría de las pilas comercializadas son fijas y trabajan a gran escala (generando por encima de 50 kW de energía eléctrica).

Hay, sin embargo, un potencial significativo para unidades menores para aplicaciones en viviendas (menores que 50 kW).

Todo el calor y los requerimientos energéticos de residencias privadas o pequeños negocios podrían alcanzarse mediante pilas de membrana polimérica (PEMFC), de ácido fosfórico (PAFC) o de óxido sólido (SOFC). Actualmente, estas unidades no se encuentran en el mercado, más allá de algunos casos puntuales en Estados Unidos, Japón y Alemania de pilas de membrana polimérica (PEMFC). Dichas pilas ofrecen una mayor densidad energética respecto a las PAFC, pero éstas pueden ser más eficientes y su fabricación actualmente es más económica. Las unidades podrían abastecer a casas independientes o grupos de viviendas y podrían diseñarse para satisfacer todas las necesidades energéticas de los habitantes.

Para permitir el arranque inicial de esta tecnología, podrían emplearse redes de distribución de gas natural, que sería la fuente para obtener el hidrógeno. Sin embargo, los fabricantes pronostican fuentes alternativas de combustible para reducir aún más las emisiones y encontrar nuevos nichos de mercado.

1.2.3.7.4. Misiones espaciales

El desarrollo de las pilas de combustible alcalinas para estas aplicaciones ha permitido aumentar la eficiencia enormemente. Actualmente, las pilas que usan los transbordadores espaciales pueden abastecer unas diez veces la energía que proporcionaban unidades similares usadas en la nave Apolo. Utilizando como combustible hidrógeno criogenizado y oxígeno, las pilas son un 70% más eficientes y pueden completar 80.000 horas de funcionamiento en más de 100 misiones.

1.2.3.7.5. Generación de energía a gran escala

Actualmente, el mercado más desarrollado de las pilas de combustible está presente en fuentes estacionarias de electricidad y calor. La eficiencia y el volumen reducido de emisiones respecto a los dispositivos que emplean combustibles fósiles tradicionales, hacen de la tecnología de las pilas de combustible una atractiva opción para los usuarios. Operando a temperaturas por debajo de los 353 K, las pilas de combustible pueden instalarse en cualquier vivienda además de satisfacer las necesidades energéticas en muchos procesos industriales. Hasta ahora, los fabricantes de pilas de combustible se han centrado en aplicaciones no residenciales,

aunque ya se han instalado algunas de ácido fosfórico (PAFC) en escuelas, bloques de oficinas e instalaciones bancarias.

En el futuro, las pilas de combustible que operan a altas temperaturas, como las de carbonato fundido (MCFC) y de óxido sólido (SOFC), podrían adaptarse a aplicaciones industriales y generar energía a gran escala (MW). Operando a temperaturas entre 873-1273 K estas pilas de combustible pueden tolerar fuentes de hidrógeno contaminadas, y por ello emplear gas natural no reformado, gasoil o gasolina. Además, el calor generado puede usarse para producir electricidad adicional mediante turbinas de vapor.

1.2.3.7.6. Transporte

La legislación ambiental fuerza cada vez más a los fabricantes de automóviles a sustituir los vehículos que produzcan gran cantidad de emisiones contaminantes. La tecnología de pilas de combustible ofrece una oportunidad tangible para alcanzar este requerimiento. La cantidad de CO₂ procedente de un coche pequeño puede reducirse hasta en un 72% cuando se emplea una pila de combustible de hidrógeno obtenido a partir de gas natural en lugar de un motor de combustión interna de gasolina [23].

Las pilas de combustible que utilicen los vehículos deberán ser capaces de alcanzar las temperaturas operativas con rapidez, proveer una economía competitiva de combustible y ofrecer unas prestaciones aceptables.

Las pilas de membrana polimérica (PEMFC) son las más adecuadas para cumplir estos requerimientos, ya que pueden alcanzar rápidamente la temperatura operativa. Estas pilas ofrecen una eficiencia superior al 60% comparada con el 25% que se consigue con los motores de combustión interna. Otras investigaciones indican que los vehículos que emplean metanol como combustible pueden alcanzar eficiencias 1,76 veces mayor que las de vehículos impulsados por un motor de combustión de gasolina.

Las PEMFC tienen la mayor densidad energética entre todas las pilas, un factor crucial a la hora de considerar el diseño de vehículos. Además, el electrolito polimérico sólido ayuda a minimizar la corrosión y evita problemas de gestión. Un posible inconveniente es la alta calidad del combustible requerido. Para evitar el envenenamiento catalítico a esta baja temperatura de funcionamiento, las pilas PEMFC necesitan hidrógeno no contaminado como combustible.

La mayoría de los fabricantes de automóviles ven las pilas PEMFC como sucesoras de los motores de combustión interna. General Motors, Ford, DaimlerChrysler, Toyota y Honda, entre otros, disponen de prototipos con esta tecnología. El principal problema reside en el elevado coste actual de fabricación, la calidad del combustible requerido y el tamaño de la unidad. Las investigaciones más actuales optan por emplear metanol como fuente de combustible y utilizar el oxígeno del aire, lo que podría eliminar el proceso de reformado del combustible.

Por otro lado y, a modo de resumen, la tabla 1.1 muestra la comparación de las diferentes tecnologías de pilas de combustible existentes en la actualidad.

1 **Tabla 1.1.** Comparación de tecnologías de pilas de combustible.

| Pila de combustible | Electrolito común | Temperatura de operación (K) | Potencia generada (kW) | Eficiencia eléctrica (%) | Eficiencia combinada (calor+pot) (%) | Aplicaciones | Ventajas |
|---------------------|--|------------------------------|------------------------|--|--------------------------------------|---|--|
| AFC | KOH (ac.) inmerso en una matriz | 363-373 | 10-100 | 60 | > 80 (pérdidas pequeñas) | <ul style="list-style-type: none"> • Aplicación militar. • Aplicación espacial. | <ul style="list-style-type: none"> • La rápida reacción en el cátodo hace que el funcionamiento sea mejor. • Versatilidad en el empleo de combustibles. |
| PAFC | H ₃ PO ₄ (l) inmerso en una matriz | 423-473 | 50-1000 | 40 | > 85 | <ul style="list-style-type: none"> • Generación distribuida. | <ul style="list-style-type: none"> • Elevada eficiencia combinada. • Elevada tolerancia a impurezas en el hidrógeno. |
| PEMFC | Polímero de ácido poli-Perfluorosulfónico (s) | 323-373 | < 1-250 | 53-58 transporte 25-35 estacionario | 70-90 (pérdidas pequeñas) | <ul style="list-style-type: none"> • APU's o disp. portátiles. • Transporte. • Vehículos especiales. | <ul style="list-style-type: none"> • El empleo de un electrolito sólido reduce la corrosión y los problemas de gestión del mismo. • Baja temperatura. • Arranque rápido. |
| MCFC | Li/Na/K ₂ CO ₃ (l) inmerso en una matriz | 873-973 | < 1-1000 | 45-47 | > 80 | <ul style="list-style-type: none"> • Redes eléctricas. • Generación distribuida a gran escala | <ul style="list-style-type: none"> • Elevada eficiencia. • Versatilidad en el empleo de combustibles. • Amplio espectro de catalizadores. • Permite el empleo de cogeneración. |
| SOFC | YSZ | 873-1273 | 1-3000 | 35-43 | > 90 | <ul style="list-style-type: none"> • Potencia auxiliar. • Redes eléctricas. • Generación distribuida a gran escala | <ul style="list-style-type: none"> • Elevada eficiencia. • Versatilidad empleo combustibles. • Amplio espectro de catalizadores. • Electrolito sólido reduce corrosión. • Permite el empleo de cogeneración. • Permite empleo sistemas híbridos. |

1.3. Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)

En este apartado se describirán de manera más extensa y precisa todos los pormenores concernientes a las pilas SOFC por ser éstas el objeto de estudio de esta Tesis Doctoral.

1.3.1. Desarrollo histórico

En la sección 1.2.1 se ha descrito, brevemente, el desarrollo histórico de las pilas de combustible en general. Seguidamente se hará una descripción más exhaustiva de las pilas de combustible de óxido sólido.

El descubrimiento de las “pilas galvánicas de gas con electrolito sólido” se remonta a 1853, cuando J.-M. Gaugain empleó 2 tubos de vidrio puestos en contacto para producir electricidad. Por uno se hacía pasar aire y por el otro vapor de un alcohol [24].

A finales del siglo XIX el término “electrolito sólido” aparecía en numerosas publicaciones [25]. El interés tecnológico en los conductores iónicos sólidos apareció por primera vez en relación con el desarrollo de los dispositivos de luz eléctricos. Fue W. Nernst el primero en destacar el aumento de conductividad que sufrían los óxidos mixtos con respecto a los óxidos puros [11]. Estudió numerosos óxidos binarios y ternarios basados en el ZrO_2 , en un intervalo de temperaturas comprendido entre 1073–1673 K. Trabajando con estos materiales construyó una bombilla [26] que, hoy en día, puede ser considerada como la primera pila de gas con electrolito sólido.

Años más tarde, F. Haber obtuvo la primera patente de una pila de combustible que empleaba un electrolito sólido [27]. A destacar en este periodo (anterior a 1950) son las numerosas investigaciones realizadas por E. Baur [28-30] y otros autores en búsqueda de electrolitos sólidos adecuados. Fueron Baur y Preis quienes realizaron la operación de la primera pila de combustible cerámica, a 1273 K. Para ello emplearon conductores iónicos como electrolitos basados en ZrO_2 dopado con Mg o Y con forma de crisol tubular, hierro o carbón como ánodo y Fe_3O_4 como cátodo. Obtuvieron potenciales en circuito abierto (OCV, véase Acrónimos) que oscilaban en torno a 1,1 V a ~1273 K, utilizando H_2 o CO como combustible y aire como oxidante. Sin embargo las densidades de corriente obtenidas eran muy bajas debido en parte a la gran resistencia interna.

La fase empírica del desarrollo de las pilas de combustible de óxido sólido fue superada únicamente tras muchos avances de carácter general en la investigación de los materiales sólidos. Dentro de éstos se incluyen: el desarrollo del análisis de la estructura mediante rayos X, el nuevo conocimiento de la conducción iónica en los sólidos a partir de las medidas del número de transporte (Tubandt), el establecimiento de la teoría del desorden en los sólidos (Frenkel, Schottky, Wagner y Jost), y el desarrollo de los métodos isotópicos para el estudio de los procesos de difusión en dichos materiales.

Durante el periodo comprendido entre los años 1958 y 1970, numerosas compañías privadas e instituciones académicas de todo el mundo publicaron artículos y obtuvieron patentes relacionadas con esta materia [31-38].

De hecho, se trabajó tanto en este campo que la revisión escrita por T.H. Etsell y S.N. Flengas en 1970 constó de 674 referencias [39]. Sin embargo, la actividad comercial se limitó a la producción de sensores de oxígeno. En aquel momento los mayores obstáculos para la fabricación de una pila SOFC eran el material del cátodo, el material de los interconectores y las técnicas de fabricación de un electrolito delgado. Todos estos problemas fueron investigados muy a fondo en los laboratorios de Brown Boveri bajo la batuta de F.J. Rohr [40], llegando a sintetizar y probar hasta 100 sustancias diferentes como materiales para los electrodos de las pilas. Subrayar que en este estudio se encontró el material más comúnmente utilizado hasta la fecha como cátodo, el $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$ (LSM). A pesar de los buenos resultados cosechados que incluían pruebas satisfactorias de funcionamiento de una celda a 1273 K durante más de 3 años, el desarrollo de las pilas SOFC no continuó al mismo ritmo después de 1975 debido al elevado coste de fabricación [41].

En este mismo período también se desarrolló un nuevo método de fabricación: la deposición electroquímica de vapor (EVD) [42], que permitió el diseño de generadores de potencia SOFC de 324 celdas (5 kW) [43] y 1152 celdas (100 kW) [44]. En todos estos diseños las celdas eran tubulares.

El posterior desarrollo, entre los años 1980 y 90, de otras nuevas tecnologías como el *tape casting*, el *screen printing*, el spray de plasma, el spray húmedo, etc., que reducían los costes de fabricación, hicieron incrementar el número de celdas de morfología planar durante esta época [45].

En los últimos años las investigaciones han ido dirigidas a reducir los costes de fabricación, aumentar la vida de los componentes, aumentar la eficiencia del proceso y reducir el tamaño de los componentes. Una alternativa muy estudiada ha sido tratar de rebajar la temperatura de operación hasta alcanzar temperaturas intermedias (773–973 K) ya que, como se comentó anteriormente, mejoraría diversos aspectos relacionados con el uso de las pilas SOFC. Las investigaciones realizadas para lograr este objetivo han ido dirigidas hacia la mejora de la conductividad iónica de los materiales, principalmente del electrolito, y a evitar las pérdidas por polarización.

1.3.2. Fundamento teórico y principios de operación

1.3.2.1. Análisis termodinámico

La máxima eficiencia en una máquina térmica de 4 tiempos o máquina de Carnot viene determinada por la denominada eficiencia de Carnot:

$$\eta_{Carnot} (\%) = \left(1 - \frac{T_f}{T_c} \right) \times 100 \quad (1.1)$$

donde T_f y T_c son las temperaturas de los focos frío y caliente, respectivamente. Esta eficiencia máxima nunca se podrá superar debido a irreversibilidades en el sistema.

Las pilas de combustible no involucran un trabajo mecánico y por tanto, no están limitadas por la eficiencia límite de Carnot. De hecho puede suponerse que, idealmente, la eficiencia máxima o eficiencia termodinámica de una pila de combustible sería del 100% [46]. Sin embargo, con el objetivo de poder realizar una buena comparación de las pilas de combustible con respecto a otras tecnologías que emplean a su vez combustibles se utilizará otra expresión. Ésta relacionará la energía liberada por la reacción química del combustible en la pila respecto al calor que se produciría si se quemase el combustible. Dicho calor es conocido como entalpía de formación (ΔH_f^0). Este valor depende del estado físico final de los productos, ya sea líquido (LHV) o gaseoso (HHV), por lo que deberá indicarse a cuál de los dos se encuentra referido.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, una pila de combustible tiene una eficiencia termodinámica que viene dada por la siguiente ecuación:

$$\eta_{\max} (\%) = \left(\frac{\Delta G_T^0}{\Delta H_T^0} \right) \times 100 \quad (1.2)$$

Una pila de combustible también puede describirse como un dispositivo eléctrico, y por tanto, su rendimiento puede a su vez definirse aludiendo a términos eléctricos. Así, el valor teórico del voltaje a circuito abierto (OCV_{rev}) de una pila, también conocido como fuerza electromotriz (EMF), viene dado por la ecuación:

$$E = \left(\frac{-\Delta G_f^0}{nF} \right) \quad (1.3)$$

donde:

F: constante de Faraday ($96.484,56 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

n: número de electrones transferidos en la reacción.

Si, al igual que en el caso anterior, se considera que toda la energía del combustible se transforma en energía eléctrica, entonces:

$$E = \left(\frac{-\Delta H_f^0}{nF} \right) \quad (1.4)$$

Esta expresión nos permite obtener el voltaje si el sistema tuviese una eficiencia del 100%; es decir, el voltaje en el punto de eficiencia termodinámica ($E_{\eta_{\max}}$). Su valor dependerá de la entalpía de formación (LHV o HHV) elegida.

Finalmente, la eficiencia de la pila (ε) en función del voltaje puede definirse mediante la relación del voltaje de una celda dentro del sistema y el voltaje a eficiencia máxima:

$$\varepsilon (\%) = \left(\frac{V_{\text{pila}}}{V_{\eta_{\max}}} \right) \times 100 \quad (1.5)$$

A esta expresión se le suele añadir un término llamado *coeficiente de utilización de combustible* (μ_c), que tiene en cuenta la parte del combustible alimentado a la pila que no reacciona. Una buena aproximación de este valor es 0,95.

$$\varepsilon (\%) = \mu_c \left(\frac{V_{\text{pila}}}{V_{\eta_{\max}}} \right) \times 100 \quad (1.6)$$

Por último, habrá que tener en cuenta que la presión y concentración de los reactivos afecta a la energía libre de Gibbs, y por tanto, al voltaje. Esta variación se expresa con la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod_{i,j} p_i^{v_i} \cdot c_j^{v_j} \right) \quad (1.7)$$

donde:

E^0 : EMF teórica de la pila en condiciones estándar.

R: constante de los gases ideales.

p: presiones parciales de los reactivos y productos elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos.

c: fracciones molares de los reactivos y productos elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos.

1.3.2.2. Análisis cinético

Todas las consideraciones termodinámicas hechas hasta el momento permiten conocer la eficiencia máxima teórica de la pila. Sin embargo, como una pila de combustible en funcionamiento es un sistema real aparecerán pérdidas de energía, lo que hará disminuir su potencial. Esta discrepancia está relacionada con la cinética del proceso y recibe diferentes nombres: sobrepotencial, polarización, irreversibilidad, pérdida o caída de voltaje.

Teniendo en cuenta dichas irreversibilidades, la fuerza electromotriz generada se expresa como:

$$E = E^0 - IR - \eta_c - \eta_a - \eta_m \quad (1.8)$$

donde:

E^0 : fuerza electromotriz teórica debida a la Ley de Nernst.

E: potencial eléctrico de la pila (V).

IR: pérdidas debidas a la caída óhmica.

η_c : pérdidas por polarización en el cátodo.

η_a : pérdidas por polarización en el ánodo.

η_m : pérdidas por polarización debido al transporte de masa.

Las pérdidas se originan principalmente por cuatro fuentes:

- Pérdidas por activación: están causadas por la lentitud de la reacción que tiene lugar en la superficie de los electrodos. Una proporción del voltaje generado se consume en la reacción de transferencia de electrones desde o hacia el electrodo.
- *Crossover* de combustible y corrientes internas: parte del combustible atraviesa el electrolito, y en menor medida, debido a la aparición de conductividad electrónica a través del electrolito.
- Pérdidas óhmicas: resistencia presentada por los componentes de la pila, electrodos o ciertos materiales en las interconexiones, al paso del flujo de electrones, al igual que la resistencia al flujo de iones por parte del electrolito.
- Transporte de masa o pérdidas por concentración: cambio de la concentración de reactantes en la superficie del electrodo con respecto a la concentración de la alimentación.

Estos cuatro fenómenos afectan a la forma teórica, de línea recta (en verde en la figura 1.14), que debería adoptar la representación de la densidad de corriente frente al voltaje, como se observa en la siguiente figura:

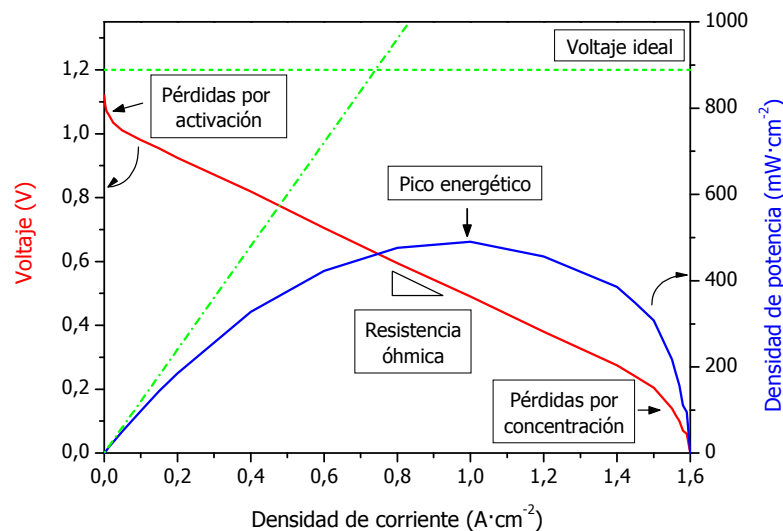


Figura 1.14. Esquema de las curvas de polarización ideal y real de una pila de combustible.

En función de las densidades de corriente en las que opere la pila, se producen de forma preferente unas pérdidas respecto a otras. Por ejemplo, para densidades de corriente bajas, dominan las pérdidas por polarización de activación. En la región intermedia de densidades de corriente prevalece la polarización

óhmica, y la variación de potencial es lineal (región de Tafel), y para densidades de corriente altas aumentan las pérdidas por polarización de concentración.

A partir de la curva de polarización se puede obtener la curva de potencia frente a la densidad de corriente, representada en azul en la figura 1.14. La situación ideal es la línea recta (verde) que parte del origen. El máximo de dicha curva corresponde al máximo de potencia que se puede obtener de la pila en cuestión.

Aunque las pilas de combustible pueden, en principio, transformar eficientemente la energía química en eléctrica, en la práctica el rendimiento de la conversión utilizando hidrógeno puro como combustible raramente es mayor del 60%. Los problemas de cinética electroquímica, resistencia interna y los requerimientos de la reacción faradaica generan pérdidas irreversibles. Por ello, se debe facilitar la transferencia de carga y de masa en regiones restringidas donde el electrodo, el electrolito y el gas reactante estén en contacto. A estas regiones se las denomina frontera triple o TPB (Triple Phase Boundary) (figura 1.15). En las zonas de contacto las pérdidas por polarización son mayores, y son claves para aumentar la eficiencia de las reacciones que tienen lugar en el cátodo y el ánodo.



Figura 1.15. Representación de la interfase electrodo-electrolito, ilustrando una TPB donde coinciden las partículas del electrodo, el electrolito y el gas reactante [47].

1.3.3. Elementos de una pila SOFC

En la figura 1.16 se incluyen una gran mayoría de los materiales estudiados para cada una de las partes constituyentes de una pila SOFC.

| Posibles materiales para una pila SOFC | | | | |
|--|--|---|---|---|
| Electrolitos | Ánodos | Cátodos | Interconexiones | Sellos |
| <u>Mat. basados en ZrO₂</u> YSZ/TZP SSZ CaSZ | <u>Mat. con Ni</u> Ni-YSZ Ni-SSZ Ni-GDC Ni-YDC | <u>Mat. con La</u> LSM/LSF/LSC LSCF/LSMC/LCM LSMCr LSCu LSFN LNF LSCN LBC LNC LSAF LSCNCu LSFNCu LNO | <u>Mat. Metálicos</u> <u>Mat. base</u> Aleaciones de Cr Ac. Inox. Ferríticos Ac. Inox. Austeníticos Superalaciones de Fe Superalaciones de Ni <u>Recubrimientos</u> LSM LCM LSC LSFeCo LSCr LaCoO ₃ | Materiales vítreos o vítreo-cerámicos Composites basados en mica |
| <u>Mat. basados en CeO₂</u> GDC SDC YDC CDC | <u>Mat. con Cu</u> Cu-CeO ₂ -YSZ Cu-YSZ Cu-YTZ Cu-CeO ₂ -SDC | | | |
| <u>Mat. basados en La₂O₃</u> LSGM LSGMC LSGMF LSGMCF Basados en LaAlO ₃ | <u>Mat. basados en La₂O₃</u> La _{1-x} Sr _x CrO ₃ (LSC) LSCM LST LAC | <u>Mat. con Gd</u> GSC GSM | | |
| <u>Otros mater.</u> BCY YSTh YSTa Basados Bi ₂ O ₃ Basados X ₂ Y ₂ O ₇ Basados A ₂ B ₂ O ₅ | <u>Otros mater.</u> CeO ₂ -GDC TiO ₂ -YSZ Basados en Co Basados en Pt Ru-YSZ | <u>Mat. con Sr</u> SSC NSC BSCCu <u>Mat. con Y₂O₃</u> YSCF YCCF YBCu | <u>Mat. Cerámicos</u> Cromitas de La | |

Figura 1.16. Taxonomía de algunos de los posibles materiales empleados en una pila SOFC [48].

A continuación, se describirán los componentes de las pilas SOFC, detallándose determinadas características relevantes de algunos de los materiales mencionados en la tabla 1.16. Se indicarán las principales propiedades que aporta su utilización en las pilas, así como los inconvenientes más importantes que su empleo conlleva.

Como punto de partida se analizarán en mayor detalle los materiales empleados como electrolitos, por ser el elemento principal de la pila. Seguidamente, se describirán las principales características y los materiales más comúnmente utilizados en cátodos, interconectores y sellos. Finalmente, por ser la parte que preocupa a esta Tesis Doctoral, se realizará un repaso más exhaustivo de los ánodos.

1.3.3.1. Electrolitos

Como ya se ha comentado brevemente en la sección 1.2.3.5, en las pilas SOFC el electrolito es un óxido sólido que permite el transporte de los iones O^{2-} desde el cátodo hasta el ánodo separando las semirreacciones oxidativa y reductora. Las exigencias de diseño para un electrolito son [49]:

- Elevada conductividad iónica.
- Aislante electrónico.
- Alta estabilidad térmica.
- Alta estabilidad química en ambientes oxidantes y reductores.
- Elevada impermeabilidad a los gases.
- Buena estabilidad mecánica. Propiedad relacionada con la capacidad para obtener láminas delgadas (reducir las pérdidas óhmicas).
- Poseer un coeficiente de expansión que coincida con el de los electrodos, así como compatibilidad química con éstos.
- Permitir el empleo de materiales baratos.

Hasta el momento, entre los materiales con mejores propiedades potenciales para ser empleados como electrolito en una pila SOFC destacan los óxidos con estructura tipo fluorita [49]. En éstos, la incorporación de cationes aliovalentes genera vacantes aniónicas que promueven el transporte de especies iónicas. Dentro de este grupo se deben destacar el óxido de circonio (ZrO_2) dopado con óxido de

ytrio (Y_2O_3) y el de cerio dopado ($\text{Ce}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_{2-d}$). Otros materiales que recientemente han mostrado propiedades para su utilización como electrolitos en pilas SOFC son aquellos basados en estructuras tipo perovskita, brownmillerita y óxidos de estructura hexagonal.

1.3.3.1.1. Electrolitos con estructura cúbica fluorita

La estructura fluorita está formada por una red cúbica de cationes centrada en las caras con los aniones ocupando todos los huecos tetraédricos. Esto provoca la aparición de numerosos huecos octaédricos, convirtiéndola en una estructura bastante abierta, en la que cabe esperar una rápida difusión iónica. En la figura 1.17 se muestra un ordenamiento tridimensional de cristales con estructura fluorita.

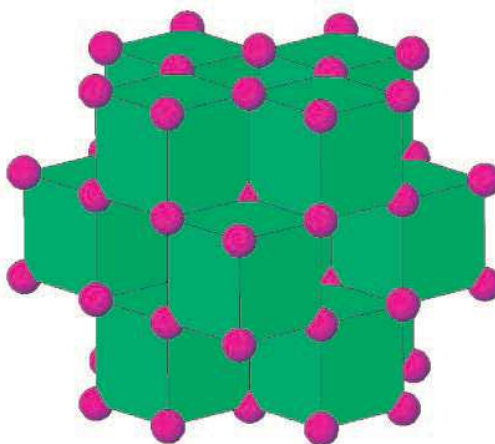


Figura 1.17. Estructura cúbica tipo fluorita (MO_2), mostrando los oxígenos para mayor claridad [50].

El ZrO_2 , por sí solo, no podría ser empleado como un electrolito debido principalmente a que su conductividad iónica es demasiado baja [51]. A temperatura ambiente, el ZrO_2 tiene una estructura monoclinica. Cuando se calienta hasta alcanzar 1143 K se produce un cambio de fase y adquiere una estructura tetragonal. Si se continúa aumentando la temperatura, al alcanzar los 2643 K se obtendrá la estructura cúbica [52]. Sin embargo, la introducción de ciertos cationes aliovalentes estabiliza la estructura cúbica fluorita del ZrO_2 desde temperatura ambiente hasta su punto de fusión, esto, a su vez, produce un aumento de las vacantes de oxígeno. Los cationes más comúnmente empleados para dopar el óxido ZrO_2 son Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} , Sc^{3+} y algunos elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras [49-51]. Los óxidos de estos elementos exhiben una buena solubilidad

en ZrO_2 y son capaces de estabilizar la estructura fluorita en un amplio intervalo de composición y temperatura.

La estabilización de ZrO_2 se logra por sustitución directa de los cationes di- o trivalentes de tamaño adecuado en la red del catión Zr^{4+} . Por ejemplo, la disolución de Y_2O_3 en la fase fluorita de ZrO_2 se puede escribir empleando la notación de Kröger–Vink [53]:



Cada “molécula” adicional de óxido de ytrio genera una vacante de oxígeno debido a un fenómeno de compensación de carga, como puede verse en la ecuación anterior. La conductividad iónica de iones O^{2-} aparece en el óxido de circonio estabilizado debido al movimiento de dichos iones mediante el mecanismo de movimiento de vacantes (*hopping*). La concentración de vacantes viene dada por el cumplimiento de la condición de neutralidad eléctrica, en este caso $2[\text{Y}_{\text{Zr}}'] = [\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$, lo que implica que la concentración de vacantes es dependiente linealmente de la cantidad de dopante. La conductividad iónica, σ , se puede expresar como sigue:

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu \quad (1.10)$$

donde:

n : número de vacantes de iones óxido móviles.

μ : movilidad de los iones óxido.

e : carga de los iones óxido.

Pudiéndose concluir que cuanto más elevada sea la concentración de vacantes de oxígeno mayor será la movilidad de los iones, si bien suele haber un límite máximo relacionado con fenómenos de asociación de vacantes.

La máxima conductividad iónica en este sistema se alcanza cuando la concentración del dopante aceptor se encuentra próxima al mínimo necesario para estabilizar completamente la estructura cúbica tipo fluorita [39,54-56].

Otro factor que afecta a la conductividad iónica es la diferencia entre el radio iónico del catión dopante y del catión aceptor. Comúnmente se acepta que cuanto mayor es la diferencia entre esos 2 parámetros mayor es la probabilidad de que aparezcan defectos complejos que limitarían la movilidad [39,55,57,58] En la figura

1.18 puede verse la influencia del radio iónico del dopante en la conductividad iónica para los electrolitos basados en ZrO_2 :

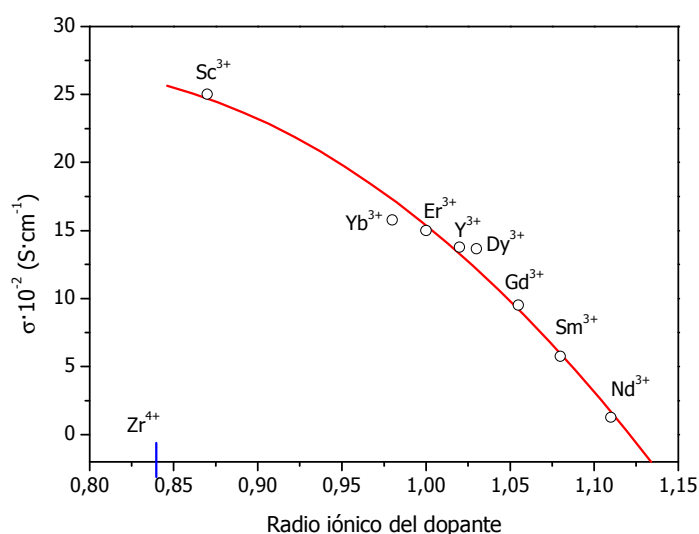


Figura 1.18. Dependencia de la conductividad con el radio iónico para algunos dopantes [39,57].

Puede verse en esta figura como cuanto menor es la diferencia entre los radios iónicos del circonio y el ion dopante mayor es la conductividad que presenta el compuesto.

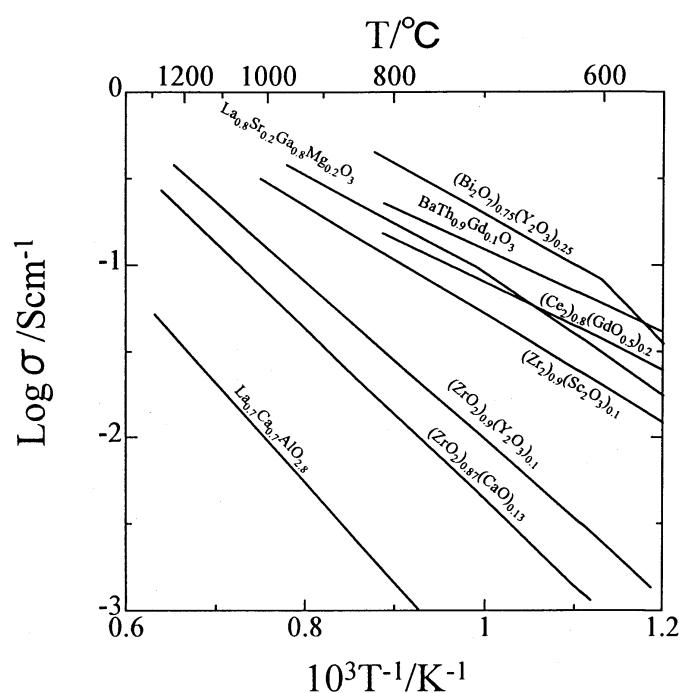


Figura 1.19. Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura para los conductores iónicos indicados [59].

Las figuras 1.18 y 1.19 muestran la existencia de otros materiales que presentan mejores propiedades de conductividad que el YSZ. Sin embargo, es éste el que ha llegado a convertirse en el material más comúnmente empleado como

electrolito en las pilas SOFC. Las razones que hacen del YSZ el electrolito más empleado son:

- Buena estabilidad térmica, mecánica y química [60,61].
- Buena disponibilidad de materias primas de alta calidad [60].
- Baja conductividad electrónica incluso a presiones parciales de oxígeno reducidas [50].

La configuración más común tiene alrededor de un 8% en volumen de Y_2O_3 (igualmente llamado 8YSZ o CZP) [60]. También se emplea como electrolito el YSZ dopado con un 3% vol. de Y_2O_3 , conocido como 3YSZ o TZP [60]. Aunque la conductividad iónica del TZP es significativamente menor, este material presenta una estabilidad mecánica superior. Un inconveniente a destacar del YSZ es su incompatibilidad con algunos materiales empleados en los cátodos debido a la formación de pirocloros por difusión de Zr en su estructura y posterior formación de solución sólida [60,62].

Otro electrolito bastante prometedor basado en ZrO_2 es aquel que se forma al emplear 8-12% de óxido de escandio como dopante, también se le conoce como SSZ. Como puede verse en la figura 1.19 este material presenta una conductividad apreciablemente mayor que el YSZ, además de proporcionar una buena estabilidad mecánica [57,63]. Sin embargo, el SSZ plantea problemas asociados con posibles transiciones de fase, envejecimiento, así como la baja disponibilidad y el elevado coste del Sc [52,60].

Como se observa en la figura 1.19, los materiales basados en Bi_2O_3 estabilizado son los que presentan la mayor conductividad iónica a una temperatura dada, llegando incluso a superar, en ciertos intervalos de composición, en 1 ó 2 órdenes de magnitud a la proporcionada por aquellos basados en ZrO_2 [51]. Dicha propiedad hace que estos materiales puedan ser usados como electrolitos en pilas SOFC que operen a temperaturas por debajo de 1273 K. El principal inconveniente que presentan estas formulaciones es su reducción a bajas presiones parciales de oxígeno, descomponiéndose para formar Bi metálico [64]. Este hecho, junto con la aparición de una elevada conductividad electrónica, derivada de la reducción del Bi^{3+} a Bi^{2+} bajo condiciones de operación, hacen que su utilidad en la aplicación propuesta sea, cuando menos, cuestionable.

Otra alternativa a la utilización de ZrO_2 , es el empleo de materiales basados en óxidos de cerio (IV). Los electrolitos de CeO_2 dopado presentan una elevada conductividad de iones oxígeno cuando se dopan con óxidos de gadolinio, samario, ytrio y calcio [48], particularmente a temperaturas intermedias (873–1073 K), como se observa en la figura 1.20 que se muestra a continuación:

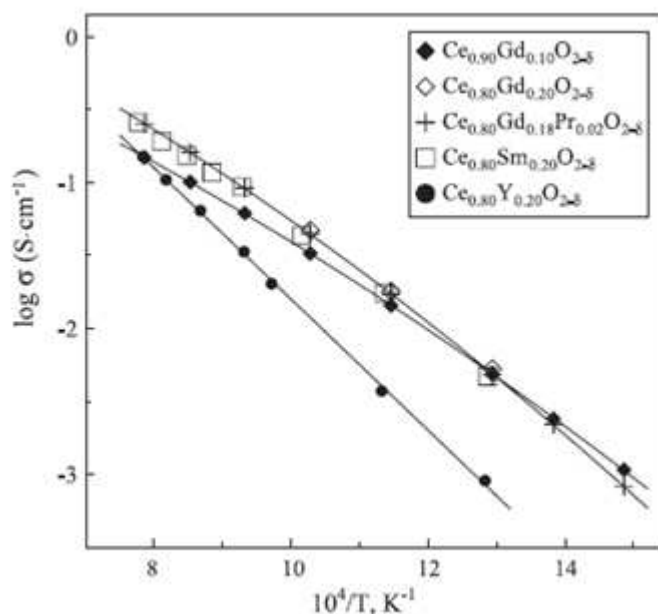


Figura 1.20. Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura para los óxidos de cerio (IV) indicados [61].

Al igual que ocurriría con el óxido ZrO_2 sin dopar, el CeO_2 presenta únicamente conductividad electrónica debido a la desviación respecto a la cantidad estequiométrica en la subred de oxígeno (dependiente de la presión parcial de oxígeno) [52]. Normalmente son el Y_2O_3 , los óxidos de tierras raras o de metales alcalinotérreos los compuestos (o, en otras palabras, los correspondientes cationes) que actúan como dopantes. Estos materiales han mostrado una mayor estabilidad que los electrolitos basados en ZrO_2 [63], sin embargo, generalmente presentan conductividad mixta (iónica y electrónica) a bajas presiones parciales de oxígeno, como ocurre en las inmediaciones del ánodo, asociadas a la reducción del cerio. Esto se traduce en la aparición de cortocircuitos en el interior de las celdas que reducen el OCV y por tanto, la eficiencia del sistema [46,60]. Entre estos materiales, los que emplean Gd^{3+} , Sm^{3+} e Y^{3+} son los más prometedores [48]. De especial relevancia en estos sistemas es su utilidad como capa protectora del YSZ, evitando las posibles reacciones desfavorables de éste con el ánodo y el cátodo. A este respecto, Balazs y Glass [65] encontraron que los electrolitos GDC, SDC e YDC presentaban las más

altas conductividades, entre aquellos preparados al dopar CeO_2 con los elementos pertenecientes a las tierras raras, debido a que tendían a no reaccionar con ninguno de los demás materiales típicamente usados en la pila SOFC.

De todas las formulaciones basadas en CeO_2 , el SDC y el GDC, con composiciones de Sm y Gd comprendidas entre 10–20% mol, han sido los que han mostrado las conductividades iónicas más altas [66]. Presentando, además, el último de ellos un coeficiente de expansión térmica muy cercano al mostrado por las interconexiones de acero inoxidable [67] y una compatibilidad química elevada con una gran mayoría de los materiales catódicos empleados.

Los principales problemas que presentan los sistemas basados en CeO_2 cuando se emplean como electrolitos de pilas SOFC provienen, como se comentó más arriba, de la reducción parcial de Ce^{4+} a Ce^{3+} bajo las condiciones reductoras del ánodo [50,58]. Esto tiene 2 efectos substanciales:

- Confiere conductividad electrónica al material lo que causa cortocircuitos internos en la pila.
- Genera una desviación de la estequiometría con respecto a la valencia normal en aire y una expansión de la red que puede provocar un fallo mecánico.

Esta combinación de ventajas e inconvenientes hace que el empleo de estos *composites* como electrolitos en pilas SOFC solo sea viable a temperaturas intermedias. Si bien es cierto que esta misma propiedad de conductividad mixta, iónica y electrónica, posibilita su empleo como materiales anódicos.

1.3.3.1.2. Electrolitos con estructura perovskita

Las fases tipo perovskita (ABO_3) derivadas del galato de lantano, LaGaO_3 , poseen mayor conductividad iónica que las fases estabilizadas procedentes del ZrO_2 . Esto convierte a dichos sistemas en una prometedora alternativa para su empleo como electrolito en celdas electroquímicas que operen a temperaturas intermedias (770–1100 K) [68-70]. Comparado con los electrolitos basados en CeO_2 , se observa como los galatos de lantano dopados presentan un dominio electrolítico que se extiende hasta valores de potencial químico de oxígeno muy superiores [61].

Los valores de conductividad iónica más elevados se obtienen al sustituir el lantano por elementos alcalinotérreos y/o incorporando cationes metálicos divalentes, como el Mg^{2+} , en la subred del galio con el objetivo de incrementar la concentración de vacantes aniónicas [61]. El material más comúnmente citado es el $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM).

Los principales inconvenientes que presentan estos materiales están relacionados con: la descomposición del electrolito a temperaturas superiores a 1073 K y en atmósferas reductoras debido a la alta volatilidad del Ga_2O_3 [48,60,71], la reacción del electrolito con el ánodo (usualmente contiene Ni) para formar LaNiO_3 , lo que afecta negativamente al funcionamiento de la pila [60,72], la formación en las caras expuestas del electrolito de fases secundarias no deseadas, incluso a bajas temperaturas, como son: SrLaGaO_7 y $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ [67], la estabilidad mecánica con una alta tasa de fractura comparada con el YSZ [60] y el coste del Ga [63].

Otros electrolitos perovskíticos que contienen La son (usando los acrónimos habitualmente empleados): LSGMC, LSGMF, LSGMCF, los cuales provienen de la sustitución parcial del Ga por Mg y Co o Fe o por ambos según la fórmula $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{M}_z\text{O}_{3-\delta}$, donde M = Co y/o Fe, y aquellos basados en LaAlO_3 . La adición de metales de transición como Co y/o Fe produce un aumento en la conductividad iónica con respecto a la mostrada por el LSGM [73,74]. No obstante, introduce nuevas complicaciones en el sistema como la posible difusión del cobalto y un aumento del coeficiente de expansión térmica para el LSGMCF [73].

1.3.3.1.3. Electrolitos con otras estructuras

A parte de los óxidos con estructura fluorita o perovskita, se han tomado en consideración otros materiales para su aplicación como electrolito en pilas SOFC. Estos incluyen aquellos basados en ThO_2 , HfO_2 y pirocloros, así como brownmilleritas de bario y estroncio [48,52,61].

Los compuestos con estructura de apatita, descritos por la fórmula general $\text{A}_{10}(\text{MO}_4)_6\text{O}_{2\pm y}$ (A=iones de tierras raras o alcalinotérreos, M = Si, Ge, P, V) como el compuesto por La y Si exhiben conductividades eléctricas muy elevadas con una transferencia de iones oxígeno cercana a 1 [75].

Otros materiales estudiados como las brownmilleritas de Ba e In, por ejemplo: $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, presentan propiedades comparables a las de otros electrolitos

clásicos de pilas SOFC. Si bien existen simulaciones que indican inestabilidades en atmósferas oxidantes y posibles absorciones de agua, lo que le convierten más bien en candidato a electrolito protónico [76,77].

Por último destacar que, recientemente, se ha descubierto una nueva formulación basada en óxidos mixtos: $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ que parece presentar unas condiciones óptimas para su empleo como electrolito en SOFC-IT [78]. Este material ha exhibido una elevada conductividad iónica, como se observa en la figura 1.21, a relativamente bajas temperaturas, además de presentar una buena resistencia a la desactivación por azufre y carbón.

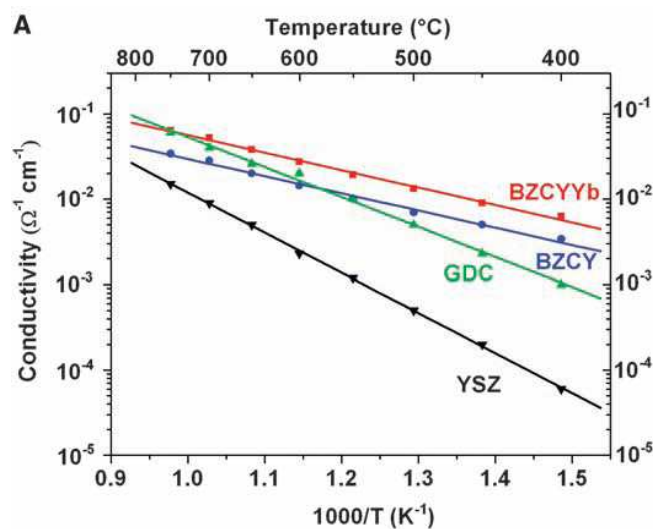


Figura 1.21. Dependencia de la conductividad iónica con la temperatura para los materiales indicados bajo corriente de oxígeno húmedo (~ 3% H₂O) [78].

1.3.3.2. Cátodos

El cátodo es el componente en el que se produce la reducción del oxígeno para formar los iones O²⁻ dentro de cada celda. En el caso de las pilas tubulares suele actuar también como soporte de la celda. En las pilas de baja temperatura, el cátodo suele ser la parte que mayor resistencia aporta al sistema debido a su mayor sobrepotencial con respecto al del ánodo. Las razones de esto hay que buscarlas en el desarrollo de grandes polarizaciones debidas a la activación que aparece a temperaturas reducidas [79].

Los requerimientos de diseño para un cátodo en pilas SOFC son los siguientes [49,52,80,81]:

- Elevada conductividad electrónica.

- Elevada conductividad iónica.
- Compatibilidad química con el electrolito.
- Compatibilidad térmica con el resto de materiales empleados en la pila.
- Elevada porosidad y resistencia mecánica, que permita fabricarlo de un espesor tal que permita evitar las pérdidas por transferencia de materia proporcionando, a su vez, área y una correcta distribución de la corriente.
- Alta estabilidad química en ambientes oxidantes
- Presentar una TPB de extensión elevada.
- Catalizar la disociación del oxígeno.
- Buena adhesión a la superficie del electrolito.
- Fabricación relativamente sencilla.
- Permitir el empleo de materiales baratos.

De entre todos los materiales citados en la figura 1.16 habría que destacar el LSM, LSF y el SSC como los más empleados. En primer lugar, el LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) es la elección más popular como cátodo para pilas SOFC de alta temperatura debido a su estabilidad cuando el electrolito es un óxido basado en ZrO_2 . Es fácil encontrar este material, con estructura perovskita (ABO_3), dopado con Ca y Sr en posiciones A [63]. Además, se suele mezclar con YSZ para ampliar la TPB, donde ocurre la reacción, reduciendo de este modo la polarización del electrodo [82]. El principal inconveniente que presenta el empleo de este material es su reacción con el YSZ a temperaturas superiores a 1473 K [62,84]. A pesar de su conductividad eléctrica relativamente baja [83], el LSF ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$) es una de las mejores alternativas cuando se opera a temperaturas entre 873 y 1073 K [84,85]. Las modificaciones estudiadas sobre este material incluyen la introducción de Co, Ni o Mn en posiciones B para incrementar la estabilidad química a largo plazo y la densidad de corriente [86], así como la preparación de un LSF deficiente en La (por ejemplo: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$), que presenta un menor resistencia eléctrica que la formulación estequiométrica [85].

Otro posible material alternativo es el LSC ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$), el cual ha mostrado mayores conductividades que el LSM a bajas temperaturas y una de las mejores densidades de potencia cuando se acopla a un electrolito de LSGM [59]. Sin

embargo, al igual que ocurría anteriormente en los electrolitos que empleaban Co, han de solucionarse determinados problemas como la difusión de este último y la separación de fases [59].

Existen alternativas basadas en óxidos de estroncio como son, por ejemplo: $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ (SSC), $\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (NSC) y el $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (BSCCu). Específicamente, el SSC ha mostrado valores de conductividad iónica superiores al LSM y mejor funcionamiento que el LSCF [87]. Algunos inconvenientes de este material son: su reactividad cuando el electrolito es YSZ o SSZ por encima de 1173 K [87], su resistencia por unidad de área extremadamente alta al emplear YSZ y el coste del samario.

1.3.3.3. Interconectores

En una pila SOFC, el interconector es la unión eléctrica con el cátodo. Su función principal es la de proteger el electrolito de la acción reductora.

Los requerimientos de diseño son [63,88-90]:

- Elevada resistencia a la reducción y oxidación a temperaturas elevadas (sufre exposición simultánea al combustible y el comburente).
- Alta estabilidad frente a diversas corrientes de gases.
- Elevada conductividad eléctrica.
- Alta densidad (sin poros).
- Fortaleza y resistencia a la fractura para las configuraciones planares.
- Buena conductividad térmica.
- Compatibilidad térmica con el resto de los materiales de la pila.
- Estabilidad de fase en un amplio intervalo de temperatura.
- Resistente al envenenamiento por sulfuros, oxidación y carburización.
- Bajos costes de fabricación.
- Permitir el empleo de materiales baratos.

Los interconectores pueden ser cerámicos, entre los cuales el LaCrO_3 es la opción más común [89], o metálicos, pudiendo emplear aleaciones de cromo, aceros

inoxidables ferríticos y austeníticos, así como superaleaciones de hierro o de níquel [90].

1.3.3.4. Sellos

En las pilas SOFC con configuración planar, los sellos cumplen dos funciones principales: sujetar la celda a los interconectores y/o a armazones metálicos y evitar posibles fugas.

Los requerimientos de diseño son [63,88]:

- Buenos aislantes eléctricos.
- Bajo coste.
- Compatibilidad térmica con el resto de materiales empleados en la pila.
- Elevada estabilidad química y física a elevadas temperaturas.
- Proporcionar hermeticidad.
- Compatibilidad química con los otros componentes.
- Proporcionar alta fuerza mecánica de unión.

Los materiales empleados para el sellado se dividen en tres categorías: de unión rígida, compresivos y de unión flexible. El candidato más común es el sellado rígido hecho con vidrio (pyrex) o un material híbrido vítreo-cerámico [84].

1.3.3.5. Ánodos

En una pila SOFC, el ánodo es el lugar donde se reduce el combustible alimentado. En los diseños planares, puede actuar como soporte; en cambio, en la mayoría de los casos, es la última capa depositada en los diseños tubulares. El estudio de posibles materiales anódicos ha ido orientado, frecuentemente, hacia su posible utilización con hidrocarburos.

Las exigencias de diseño para un ánodo de pila SOFC son [49,60,63,88,91]:

- Elevada conductividad electrónica.
- Elevada actividad electrocatalítica.

- Evitar el envenenamiento por deposición de coque (si se emplean hidrocarburos como combustibles).
- Presentar una TPB de extensión elevada.
- Alta estabilidad química en ambientes reductores
- Elevada resistencia mecánica, que permita fabricarlo de un espesor tal como para evitar las pérdidas por transferencia de materia (proporcionando a su vez área) y que permita una correcta distribución de la corriente.
- Capacidad de proporcionar soporte mecánico al electrolito y el cátodo (si la celda está soportada por el ánodo).
- Compatibilidad térmica con el resto de materiales empleados en la pila.
- Compatibilidad química con el electrolito.
- Presentar un tamaño de partícula pequeño.
- Capacidad para permitir el reformado interno directo (si fuera necesario).
- Presentar tolerancia al azufre en los combustibles (si fuera necesario).
- Resistencia a bajas presiones de vapor (sin causar reacciones no deseadas).
- Permitir el empleo de materiales baratos.

Los primeros materiales empleados como ánodos de pilas SOFC estaban formados por una sola fase: grafito, óxido de hierro, metales de transición o platino [20,92] o cerámicas conductoras. Desafortunadamente, todos estos materiales eran altamente susceptibles a la corrosión y a otros procesos de degradación, sin tener en cuenta la discrepancia existente entre los TEC del propio ánodo y del electrolito, usualmente YSZ. Todos estos inconvenientes junto con la baja conductividad iónica que presentaban estos materiales, hicieron descartar la opción de emplear un metal puro como ánodo.

Como alternativa se llegó al compromiso de emplear un material híbrido poroso mezcla de metal y cerámico al que se denominó *cermet*. En los *cermets* el papel de la fase cerámica es principalmente estructural, manteniendo la dispersión de la fase metálica, lo que alarga la vida del ánodo. Además, la presencia de la fase cerámica hace que se minimicen los problemas de *stress* térmico debidos a las

diferencias en los TEC del electrolito y electrodo. Un papel secundario que desempeña la fase cerámica es la incorporación al ánodo de conductividad iónica, que mejorará el funcionamiento electroquímico mediante la deslocalización de la zona electroquímicamente activa antes mencionada (véase figura 1.15).

1.3.3.5.1 Ánodos con estructura cúbica fluorita

En la estructura fluorita, los números de coordinación para el catión y el anión son 8 y 4 respectivamente (véase figura 1.17). El CeO_2 y algunos óxidos de zirconio dopado poseen esta estructura. Como se ha explicado anteriormente, en la sección 1.3.3.1.1, la introducción en la red de cationes de valencia inferior a la del catión principal genera la conductividad iónica en el material.

De entre los materiales susceptibles de ser empleados como ánodos, el *composite* Ni-YSZ ha sido el más utilizado, durante 40 años, debido a su relativamente bajo coste y a que cumple la mayoría de los requisitos de diseño. Normalmente el Ni se encuentra en una concentración del 40-60% en peso en el *cermet* con el fin de superar el límite de percolación, 30% vol. [93], y obtener una compatibilidad térmica aceptable respecto al YSZ. Otro factor a tener en cuenta es la porosidad, la cual debe de estar comprendida entre 20-40% para facilitar la transferencia de masa en el ánodo [94].

A pesar de sus excelentes propiedades catalíticas para la oxidación de diversos combustibles, los ánodos de Ni-YSZ presentan algunos inconvenientes tales como su baja tolerancia al azufre (< 10 ppm) [84] y su desactivación al emplear metano seco y otros hidrocarburos como combustible a temperaturas por encima de 973 K, debido a la deposición de carbón [96,97]. Además, el Ni tiende a aglomerarse después de un tiempo de operación, reduciendo la extensión de la TPB e incrementando la resistencia de la celda. Esta formulación empleada como ánodo muestra además incompatibilidades para trabajar con electrolitos del tipo LSGM, debido a la aparición de posibles reacciones desfavorables [67,84]. A este respecto, se ha propuesto la interposición de una capa de CeO_2 , GDC, SDC para protegerlo [98]. Igualmente, la desactivación por depósitos de carbono se puede minimizar introduciendo vapor de agua en la mezcla reactiva [97].

Por otro lado, los *cermets* de Ni-GDC han mostrado, respecto al Ni-YSZ, mejores conductividades electrónica e iónica, actividad catalítica y estabilidad, así

como una menor desactivación al emplear metano como combustible a una menor relación vapor/metano [99,100]. De igual modo, el empleo de otros óxidos mixtos de cerio para formar *cermets* con Ni han dado buenos resultados con respecto a los mostrados por el Ni-YSZ a diferentes niveles. Así, el *cermet* de Ni-SSZ ha mostrado mejor estabilidad y menor sobrepotencial [101] y tanto el Ni-SDC [98] como el Ni-YDC [102] han presentado resultados prometedores al mejorar algunas características del propio material.

De igual modo, el material análogo obtenido mediante dopado del YSZ con titanio (*cermet* Ni-YZT), capaz de reducirse bajo condiciones de operación anódicas, ha mostrado un mejor comportamiento que el Ni-YSZ en términos de conductividad eléctrica y estabilidad de la microestructura. Sin embargo, la actividad electroquímica ha resultado ser significativamente inferior a la del Ni-YSZ, debido posiblemente a la menor conductividad iónica del YZT [103].

En los últimos años las investigaciones se han centrado en encontrar formulaciones que permitan reemplazar el Ni total o parcialmente de los ánodos, debido a los inconvenientes que presenta sobre todo en lo que a la reacción con hidrocarburos se refiere. Una alternativa prometedora es su sustitución por Cu [104]. Los *cermets* de Cu son más baratos y han demostrado una mejor resistencia a la coquización y a la densificación del ánodo [97].

Kiratzis et al. [105] estudiaron las propiedades del *cermet* Cu-YZT. Este sistema, bajo condiciones de operación, mostró una excesiva movilidad de las partículas de Cu. En algunas ocasiones la segregación fue tal que se formó una capa del metal en la interfase electrolito-electrodo, quedando el YZT en la parte externa del electrodo. Craciun et al. [106] estudiaron las propiedades del Cu-YSZ. Este ánodo fue modificado posteriormente por Gorte et al. [97], introduciendo por impregnación una capa intermedia entre la fase metálica y cerámica de CeO₂ para obtener un ánodo con composición Cu-CeO₂-YSZ. Craciun et al. determinaron que con un 40% en peso de Cu se obtenía una actividad similar al del *cermet* de Ni. A destacar es el trabajo realizado por Lu et al. [107] que con un ánodo de Cu-CeO₂-SDC consiguieron el funcionamiento estable de la pila operando a 873-973 K y alimentando butano seco.

Otra alternativa interesante es la sustitución parcial del Ni en el ánodo por Cu para formar una aleación de CuNi. De esta manera, se pretende disminuir la actividad catalítica del Ni hacia la reacción de craqueo de hidrocarburos, lo que

reduciría la cantidad de depósitos carbonosos formados y por ende, la desactivación del *cermet*. Dentro de estas configuraciones H. Kim et al. [108] probaron un *cermet* con composición $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$ -YSZ durante 500 h en metano seco, consiguiendo un aumento significativo de densidad de potencia de la pila. Y ello a pesar de que no se inhibió completamente la formación de especies carbonosas, detectándose, en análisis posteriores, pequeñas cantidades de carbón depositado sobre el ánodo. Dentro del mismo grupo, S-I. Lee et al. [109] prepararon sistemas CuNi-YSZ y CuCo-YSZ. Los *cermets* de CuNi formaron una aleación. La adición de Ni al Cu (este grupo había preparado anteriormente *cermets* Cu-CeO₂) incrementó la actividad de las celdas cuando la alimentación era H₂, mientras que no causó ningún efecto cuando se empleó butano. También se observó que el ánodo más activo con composición $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$ presentaba inestabilidad trabajando con n-butano a 973 K si era reducido a esa misma temperatura. Esta inestabilidad posiblemente fuera debida a cambios en la composición superficial ya que no ocurría tal efecto cuando se reducía mayor temperatura. Por el contrario, el *cermet* de CuCo formó dos fases, llegando a formar una película delgada de Cu que cubrió el Co. La capa de Cu pasivó la actividad catalítica del Co, lo que favoreció que no se formasen apenas depósitos carbonosos [109]. Igual que en el caso anterior, la adición de Co al Cu mejoró el comportamiento de las celdas al emplear H₂, pero no con n-butano aunque sí se consiguió un comportamiento estable en este caso.

Ringuedé et al. [110] estudiaron el comportamiento electroquímico y la estabilidad de *cermets* con composición (Ni,M)-YSZ donde (M=Co, Cu o Fe). En este estudio se intentó determinar cómo la adición de un segundo metal afectaba a la microestructura del ánodo. Se observó un comportamiento similar al trabajar tanto con aleaciones NiFe (50% Fe) como con NiCu (4% Cu) alimentando H₂ como combustible. Por otra parte, al emplear la aleación NiCo (50% Co) se observó una mejora del funcionamiento que se atribuyó a cambios en la microestructura.

A. Sin et al. [111] no observaron deposición de especies carbonosas empleando un *cermet* de $\text{Ni}_{0,52}\text{Cu}_{0,48}$ -GDC bajo alimentación de metano seco a 1073 K durante 40 h. En este caso, una posible explicación de la ausencia de depósitos es que la presencia de GDC juegue un papel importante en la gasificación de éstos al favorecer la transferencia de oxígeno. Recientemente, este mismo grupo ha mejorado el comportamiento del sistema anterior añadiendo Ba a la formulación [112]. Esta modificación parece mejorar el comportamiento electroquímico del *cermet*, reduciendo el tiempo necesario para la activación del catalizador y alargando

el tiempo en el que no se detectaron depósitos de carbono, durante el funcionamiento de la pila, hasta 200 h.

Xie et al. [113] desarrollaron ánodos con configuración NiCu-SDC para su utilización en la oxidación directa de gas procedente de biomasa (BPG). Al igual que ocurría en otros estudios, observaron la reducción sustancial de los depósitos de carbono y la extensión de la actividad electroquímica ($200 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) durante más tiempo (10 h) [113].

Aunque estos *cermets* anteriormente descritos presentan una actividad relativamente buena ya sea empleando H_2 o CH_4 como combustible, la sinterización de las partículas de la aleación es un problema potencial [50]. Esta inestabilidad podría provocar cambios de volumen en el *cermet* durante los ciclos redox que favorecerían la degradación de la pila [50].

1.3.3.5.2 Ánodos con estructura perovskita

Otras formulaciones también estudiadas son aquellas basadas en cromitas y titanatos de lantano o ytrio, sistemas éstos con estructura perovskita (ABO_3) (figura 1.22). En esta estructura el catión más grande (A) tiene un número de coordinación de 12 y el más pequeño (B) tiene un número de coordinación de 6. Estos materiales pueden acondicionar una gran cantidad de vacantes aniónicas, lo que les confiere una excelente conductividad iónica. Por otra parte, la introducción en posiciones B de elementos de transición, multivalentes bajo determinadas condiciones, hace que además posean una conductividad electrónica elevada.

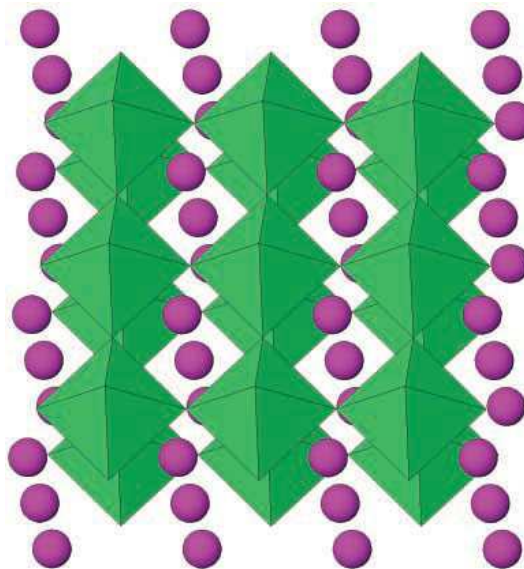


Figura 1.22. Estructura perovskita ABO_3 [50].

La cromita de lantano ($LaCrO_3$) es una perovskita estable [114] y, cuando se dopa con Ca o Sr es el material más comúnmente empleado como interconector de las pilas SOFC [89]. Sfeir [115] ha descrito cómo la introducción de elementos como Sr, Mg y Ca en posiciones A de la estructura perovskita (LAC, $LaACrO$) mejora la estabilidad en ambientes reductores e inhibe la deposición de carbón sobre la superficie del catalizador. Esto la convertiría en un ánodo potencial para la oxidación directa de hidrocarburos. Sin embargo, estos materiales han mostrado una actividad electrocatalítica reducida bajo alimentación de metano puro [115].

Atkinson et al. [104] propusieron el ánodo de composición $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ como una posible alternativa al Ni-YSZ debido a la buena estabilidad mostrada bajo condiciones de operación. Además, sugirió que la sustitución parcial de átomos en posiciones B de la estructura perovskita por cationes de elementos de transición como Mn, Fe, Co, Ni podrían mejorar las propiedades catalíticas del material [104]. La adición de estos elementos multivalentes podría generar vacantes aniónicas en el material cuando opera bajo atmósferas reductoras y temperaturas elevadas. Debido a esto, dichos sistemas requieren una cantidad importante de dopante para generar un camino para la vacantes aniónicas y, de este modo, conseguir una conductividad iónica alta [50]. La introducción de estos elementos de transición en posiciones B produjo un incremento de la actividad catalítica para la reacción de reformado de metano [116]. De todos ellos, el Ni se muestra como el dopante más eficiente para dicho proceso proporcionando la menor resistencia de polarización al incorporar un 10% de éste [116]. Desgraciadamente, este material posee una estabilidad baja a

presiones parciales de oxígeno reducidas. Por otro lado, Fergus [117] concluyó que el Ru es el dopante más adecuado para reacción de reformado de metano, al aumentar la conversión en mayor medida.

En particular, la cromo-manganita de lantano y estroncio $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM) ha sido estudiado con interés debido a la estabilidad de su potencial redox, su baja resistencia de polarización y su tolerancia a los hidrocarburos [118]. El LSCM no presenta casi conductividad iónica pero posee una conductividad electrónica aceptable ($1\text{-}40\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) en las condiciones típicas de operación para un ánodo SOFC [118]. La resistencia de polarización mostrada por un ánodo de LSCM-YSZ fue de $0,47\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ en H_2 húmedo a 1173 K [118]. Para el empleo de metano húmedo como combustible fueron necesarias temperaturas superiores a 1173 K , lo que sugiere que el LSCM muestra una baja actividad catalítica hacia la oxidación de hidrocarburos y/o que la extensión de la TPB es muy baja debido a su microestructura.

Recientes estudios realizados sobre este sistema, en los cuales se ha modificado su microestructura [119] y su composición [120] añadiendo otros elementos (LSCM-Cu-YSZ), han llegado a la conclusión de que la actividad catalítica del LSCM es insuficiente para obtener un rendimiento alto en una pila SOFC, por lo que se hace necesario la adición de un co-catalizador. Esta conclusión puede extraerse también del estudio realizado por Nabae et al. [121] en el cual se muestra que la adición de un catalizador de Pd o PdNi al LSCM es necesaria para obtener densidades de corriente razonables ($> 200\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) cuando se emplea metano como combustible.

Los titanatos de estroncio (SrTiO_3) presentan conductividad electrónica a bajas presiones parciales de oxígeno, por lo que para su aplicación como ánodos SOFC se adicionan ciertos elementos dopantes con el objetivo de aumentar su conductividad iónica. Los elementos elegidos para lograr este fin son usualmente lantánidos o ytrio [122-129].

El titanato de lantano y estroncio ($\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$, LST) resulta de particular interés puesto que ha demostrado una elevada resistencia a H_2S en la corriente de combustible [122], una de las limitaciones del *cermet* Ni-YSZ. Marina et al. [123] encontraron que el LST presenta excelentes propiedades de resistencia a la degradación térmica, electrocatalíticas y eléctricas, poseyendo, al mismo tiempo, un TEC similar al del YSZ al sinterizarlo en H_2 a 1923 K . Este *cermet* ha sido dopado con

diferentes metales de transición (Ni, Co, Cu, Cr, Mn y Fe) y Ce [124-126]. La adición de Mn al LST (LSTM) mejoró significativamente la conductividad electrónica del LST bajo condiciones oxidantes. Sin embargo, posee una conductividad iónica muy baja. Esta característica hace necesaria su unión con YSZ (LSTM-YSZ) para conseguir una TPB de extensión razonable [127]. Fu et al. probaron una pila SOFC con un ánodo LSTM-YSZ obteniendo un resultado prometedor ($280 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) alimentando H_2 húmedo a 1073 K [125]. Desafortunadamente, utilizando metano la densidad de potencia máxima no superó los $60 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [125].

El titanato de estroncio e ytrio ($\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_{3-\delta}$, SYT) ha exhibido una conductividad eléctrica elevada bajo condiciones de operación SOFC [128]. Por ejemplo, la composición optimizada $\text{Sr}_{0,86}\text{Y}_{0,08}\text{TiO}_{3-\delta}$, muestra una conductividad de $82 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a presiones parciales de O_2 de 10^{-19} atm a 1073 K. Sin embargo, para obtener dichos resultados fue necesario un pretratamiento de reducción, previo a las medidas de conductividad, en H_2/Ar a 1673 K para reducir el Ti^{4+} . La reducción de la temperatura de este tratamiento hasta, por ejemplo, 1273 K, tendría consecuencias negativas en el comportamiento del ánodo ya que la cantidad de Ti^{3+} sería inferior y por tanto, su conductividad [50]. La temperatura necesaria para el pretratamiento hace difícil la calcinación simultánea de ánodos y cátodo en estos titanatos. En cualquier caso, la conductividad del SYT puede incrementarse sustituyendo cationes de Ti por cationes de Nb [129].

El vanadato de estroncio (SrVO_3) muestra una conductividad electrónica excelente de $1000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1073 K y una presión parcial de O_2 de 10^{-20} atm , pero es inestable bajo condiciones oxidantes [130]. Su conductividad en atmósfera reductora decrece rápidamente si se sustituyen parcial o totalmente cationes de Sr por La, aunque su estabilidad en condiciones oxidantes mejora [50]. A su vez, la adición de Ni mejora su comportamiento al reducir la resistencia de polarización [130]. Los vanadatos de lantano y estroncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$, LSV) muestran igualmente buena tolerancia al azufre [131,132]. Sin embargo, todavía no se ha encontrado un vanadato que presente una adecuada conductividad eléctrica a temperaturas altas en ambientes reductores y estabilidad redox, lo que descarta estos materiales *a priori* para su empleo como ánodos SOFC [130].

Algunas ferritas también se han investigado como potenciales materiales anódicos. La ferrita cobaltita de lantano y estroncio ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$, LSCF) fue propuesta como posible ánodo SOFC a temperaturas intermedias (823-973 K) [133],

debido a su elevada conductividad [48], baja resistencia de polarización [134] y su buena actividad catalítica para la conversión de metano [133]. Un inconveniente encontrado al emplear el LSCF es su baja estabilidad a bajas presiones parciales de O_2 [133], aunque puede mejorarse mezclándolo con GDC [135].

Las ferritas de estroncio y cobalto ($SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$, SCF) presentan una conducción mixta excelente ($500\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 673 K), pero son conductores tipo p, lo que las hace más adecuadas como cátodos o membranas de separación de gases [136].

Los galatos y niobatos (i.e., $Sr_2Mn_{0.8}Nb_{1.2}O_6$), también, han sido investigados como posibles ánodos SOFC [137,138]. Aunque las conductividades mostradas por éstos son relativamente bajas.

La perovskita de cerato de bario ($BaCeO_3$) es un electrolito sólido, pero la reducción del Ce^{4+} a presiones parciales de oxígeno reducidas produce un aumento de la conductividad electrónica. Esto hace que estos materiales sean susceptibles de ser empleados como ánodos [139]. La conductividad mostrada es relativamente baja, pero aumenta al introducir Y [139].

Goodenough et al. [140] estudiaron las propiedades de una doble perovskita ($Sr_2Mg_{1-x}Mn_xMoO_{6-\delta}$, SMMO) para su empleo como componente activo en los ánodos SOFC. Este tipo de materiales ha mostrado una conductividad iónica elevada debido a la gran concentración de vacantes aniónicas que son capaces de soportar. Además, la valencia mixta de los cationes los convierte en buenos conductores electrónicos. Dichos autores prepararon monoceldas con composición SMMO/LSGM/SCF introduciendo una capa de $La_{0.4}Ce_{0.6}O_{2-\delta}$ entre el electrolito y el ánodo para prevenir la interdifusión entre ellos [140]. Estas celdas exhibieron una buena actividad alcanzando $\sim 400\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ alimentando metano a 1073 K [140]. Cabe destacar que los ánodos de SMMO poseen cierta tolerancia al azufre, mostrando un funcionamiento estable aun cuando la adición de 50 ppm de H_2S al combustible provocó un descenso en la actividad [140]. Debe indicarse que este grupo empleó como colector de corriente una malla y pasta de Pt, por lo que es probable que la migración de éste al ánodo jugase algún papel en la reacción, especialmente cuando se empleó metano. Por otra parte, todavía no está claro que este material sea compatible con YSZ.

1.3.3.5.3 Ánodos con estructura rutilo

El rutilo está compuesto por óxido de titanio (IV) basado en una matriz hexagonal distorsionada de aniones con los huecos octaédricos ocupados por cationes. Cada octaedro comparte un eje con el siguiente (figura 1.23).

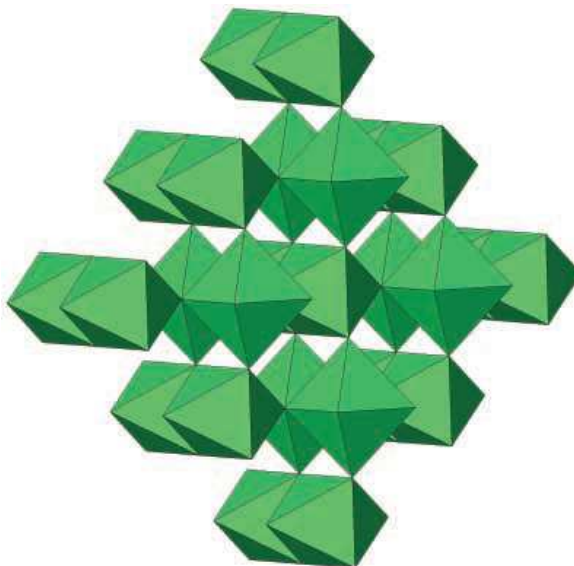


Figura 1.23. Estructura rutilo MO₂ [50].

Estos octaedros con ejes compartidos pueden facilitar la transferencia de electrones entre los octaedros, lo que posiblemente está relacionado con la elevada conductividad electrónica de algunos materiales que adoptan esta estructura. Por el contrario, es difícil encontrar un buen conductor iónico con esta estructura. Aun cuando es posible introducir vacantes aniónicas en la red del rutilo, los octaedros deberían de rotar si las vacantes van a saltar de un octaedro al siguiente. Este tipo de rotación es mucho más difícil de conseguir que la ocurrida en el caso de la estructura perovskita. Debido a esto, la movilidad de vacantes de oxígeno es muy baja, lo que repercute negativamente en la conductividad iónica del material.

El Nb₂O₅ puede reducirse a NbO₂, con estructura rutilo, bajo corriente de H₂/Ar entre 1173 y 1573 K, alcanzando una conductividad de 200 S·cm⁻¹ a 1273 K [141]. Para inducir la reducción del Nb₂O₅ a NbO₂ con estructura rutilo, puede introducirse en la estructura TiO₂ debido a que dicho óxido ya posee la estructura rutilo a elevadas temperaturas y, también, a su completa miscibilidad con NbO₂. La conductividad de Nb₂TiO₇ reducido es de ~300 S·cm⁻¹ a 1203 K. Sin embargo, su TEC es muy pequeño comparado con el del YSZ (10,0·10⁻⁶ K⁻¹). La actividad de Nb₂TiO₆ como ánodo es bastante pobre debido, posiblemente, a su baja conductividad iónica.

El Nb_2TiO_6 no puede considerarse una opción como ánodo SOFC debido al reducido valor de su TEC y de conductividad iónica.

1.3.3.5.4 Ánodos de bronce de wolframio

La estructura de los bronce de wolframio puede obtenerse a partir de la estructura perovskita por rotación de algún octaedro Ti/NbO_6 [50] (ver figura 1.24). En ésta los sitios en posiciones A de menor tamaño se encuentran vacíos. La distorsión del octaedro implica que algunos enlaces B-O son más largos y algunos más cortos que la media. La conexión de los enlaces cortos B-O puede suministrar un camino de percolación para la transferencia de carga, lo que puede generar una elevada conductividad electrónica [50].

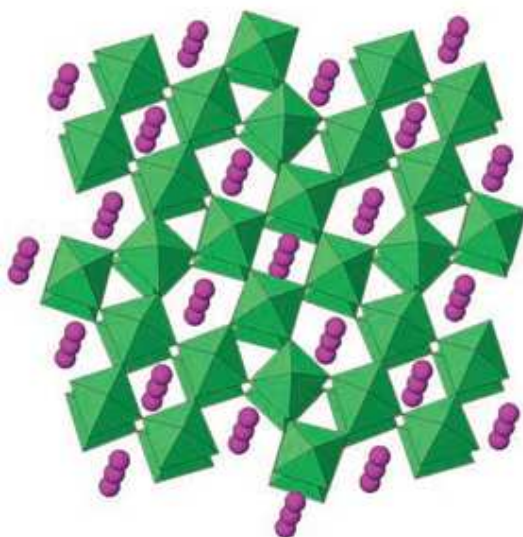


Figura 1.24. Estructura del bronce de wolframio con fórmula $\text{A}_{0.6}\text{BO}_3$ [50].

De entre una variedad importante de composiciones estudiadas, el $\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.4}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$ ha exhibido la mayor conductividad ($10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 1203 K y 10^{-20} atm de presión parcial de O_2) [142,143]. Los resultados de actividad obtenidos con este material no han sido muy prometedores [143].

La introducción de Mn en el bronce reduce significativamente las pérdidas por polarización. Sin embargo, la actividad mostrada por el sistema todavía es inferior a otros óxidos mixtos conductores [144].

1.3.3.5.5 Ánodos con estructura pirocloro

La estructura pirocloro puede considerarse como una fase relacionada con las perovskitas con oxígenos extra en la red [50] (ver figura 1.25). Algunos materiales con estructura pirocloro, como por ejemplo $(\text{Gd}_{0,98}\text{Ca}_{0,02})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, exhiben conductividades iónicas elevadas o al menos comparables a las del YSZ. Más aun, algunos de ellos presentan conductividad mixta y por tanto, podrían formar parte del ánodo en una pila SOFC [50].

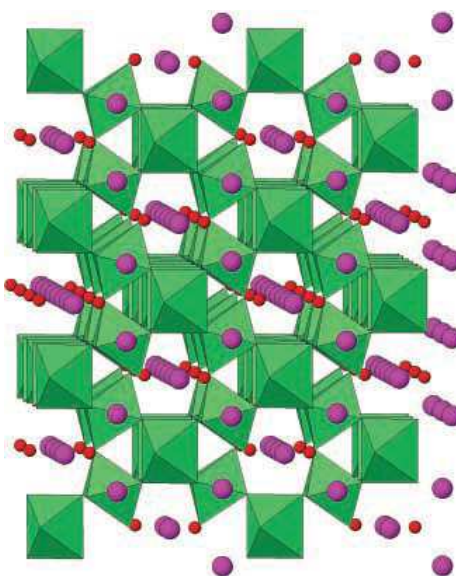


Figura 1.25. Estructura del pirocloro con formula $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [50].

Dentro de este grupo, dos materiales estudiados han sido: $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Ambos sistemas muestran buena conductividad iónica. Con la finalidad de aumentar su conductividad electrónica y estabilidad y, sabiendo que el segundo de ellos presenta comportamiento metálico bajo condiciones anódicas, se ha tratado de combinarlos [145]. No obstante, todas las investigaciones realizadas sobre dichos compuestos han indicado que éstos presentan inestabilidad redox y conductividad baja [50].

1.3.3.5.6 Ánodos de composición química tipo espinela

Algunas espinelas, como las empleadas como sustrato para depositar componentes activos de las pilas SOFC, podrían resultar interesantes para su aplicación como ánodos SOFC [50]. La principal propiedad que presentan es la buena compatibilidad en el TEC con respecto al del YSZ. Dentro de este grupo se

encuentran los titanatos cúbicos con fase espinela dopados en un solo catión ($\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{TiO}_4$, $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$) o en ambos cationes ($\text{Mg}_{2-x/2}\text{Ti}_{1-x/2}\text{M}_x\text{O}_4$).

La conductividad de la espinela Mg_2TiO_4 fue investigada por Flot et al. [146]. La fase espinela se mantuvo estable cuando se añadió un 10% de Fe, Co o Mn en posiciones A o B, o en ambas. La adición de los dos primeros confirió al material comportamiento conductor tipo n, mientras que con la introducción de Mn el sistema mostró conductividad tipo p.

1.3.3.6. Ánodos para la oxidación directa de hidrocarburos

El reformado de hidrocarburos en una planta es un proceso que requiere grandes inversiones, mantenimiento y un sistema global muy eficiente. Igualmente, la incorporación de unidades de reformado anteriores al contacto del combustible con el ánodo añade complejidad y perjuicio económico al sistema. Por otro lado, la oxidación del hidrocarburo asociada a dichos procesos de reformado hacen disminuir la eficiencia energética de la transformación electroquímica de los hidrocarburos [104,147]. Por estos motivos, en los últimos años el desarrollo de materiales anódicos que permitan la oxidación directa de hidrocarburos, sin una etapa previa de reformado, ha cobrado renovada importancia [104].

En principio, una pila SOFC puede operar con cualquier combustible que sea capaz de reaccionar con los iones O^{2-} provenientes del electrolito. Sin embargo, en la práctica, el empleo directo de esta clase de combustibles a temperaturas de operación elevadas puede generar la formación de depósitos carbonosos, como sucede, por ejemplo, con los ánodos basados en Ni.

Atkinson et al. [104] describieron 3 estrategias a seguir para conseguir sistemas que permitiesen la oxidación directa de hidrocarburos. La primera consistiría en emplear como ánodos los *cermets* convencionales basados en Ni, pero modificando las condiciones de operación en la pila [148]. Empleando temperaturas intermedias, la velocidad de deposición de carbón será lo suficientemente lenta como para que el vapor generado y los aniones óxido que circulan a través del electrolito gasifiquen el carbón depositado. La segunda estrategia para evitar el proceso de reformado implicaría la sustitución de los ánodos basados en *cermets* de Ni por *cermets* que contengan Cu y CeO_2 . El Cu es relativamente inerte hacia la formación de depósitos de carbono y únicamente proporcionaría conductividad

electrónica al *cermet*, mientras que el CeO_2 haría la función de catalizador oxidante, aportando además conductividad mixta. Además, estos sistemas han mostrado una estabilidad muy razonable bajo condiciones de operación empleando hidrocarburos como combustible [149]. Cabe mencionar que las reacciones de pirólisis en fase gas podrían generar depósitos en los *cermets* de Cu, sin embargo, los compuestos que tienden a formarse suelen ser carbones poliaromáticos más que residuos grafiticos, los cuales se ha sugerido que podrían mejorar el funcionamiento del ánodo proporcionando conductividad electrónica al ánodo [150]. La tercera estrategia para el desarrollo de pilas SOFC capaces de oxidar directamente hidrocarburos implicaría la utilización de ánodos basados en cerámicas con conductividad electrónica, ya que es menos probable que éstas favorezcan la formación de depósitos carbonosos. Existen materiales, como se ha visto anteriormente, con los que ya se ha obtenido un funcionamiento razonable empleando metano como combustible, como por ejemplo: el LSTM [124], el LAC dopado con Mn [151], Ru [152] o Ni [116] o LSCM [153].

Un factor importante que conviene tener en cuenta en todas las estrategias arriba comentadas es la cuestión del mecanismo, ya que este se relaciona directamente con el potencial de los electrones que son producidos en la celda. Comprender cuáles son las vías por las que se propaga la reacción, si existen etapas previas de activación [104] o si se está produciendo un reformado interno gradual [154] que proporcione eficazmente un mecanismo de utilización directa, es de suma importancia para poder diseñar materiales electrocatalíticamente activos.

En la figura 1.26 se muestran esquemáticamente varios de los procesos que pueden contribuir de manera combinada a lograr un empleo directo de hidrocarburos de forma eficaz:

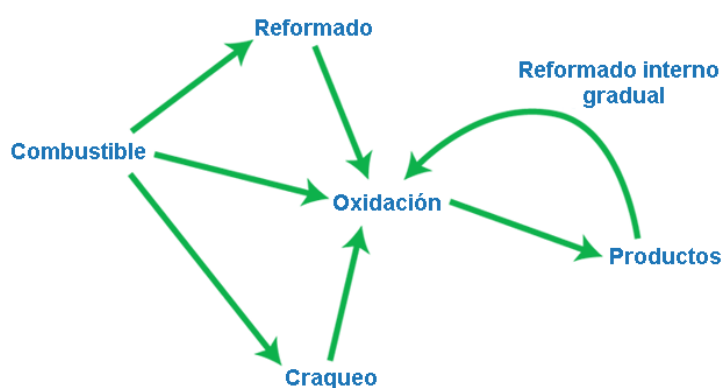


Figura 1.26. Procesos contribuyentes que podrían ayudar a lograr la utilización directa de hidrocarburos en pilas SOFC.

1.4 Bibliografía

- [1] F. Bullón Miró, *El mundo ante el cenit del petróleo*, AEREN (2006).
- [2] J. Santamarta, *World Watch*, 28 (2007) 32. (<http://www.nodo50.org/worldwatch/>)
- [3] G. Gallopín, *Science and technology, sustainability and sustainable development*, ECLAC LC/R 2081 (2001).
- [4] J. Lubchenko, *Science*, 279 (1997) 491.
- [5] U. Bossel, *Power for the 21st century*, US Dept. of Energy, 1 (2004) 7.
- [6] P.G. Grimes, *IEEE Aerosp. Electr. Syst. Mag.*, 15 (2000) 1.
- [7] C.F. Schoenbein, *Philos. Mag.*, 14 (1839) 43.
- [8] W.R. Grove, *Philos. Mag.*, 14 (1839) 127.
- [9] L. Mond, C. Langer, *Proc. Royal Soc. Lond.*, 46 (1889) 296.
- [10] W. Ostwald, *Z. Elektrochem.*, 1 (1894) 122.
- [11] W. Nernst, *Z. Elektrochem.*, 6 (1899) 41.
- [12] E. Baur, J. Tobler, *Z. Elektrochem.*, 39 (1933) 169.
- [13] F.T. Bacon, *Ind. Eng. Chem.*, 52 (1960) 301.
- [14] Anon., *Business Week*, 17, (1959) 68.
- [15] http://www.utcpower.com/fs/com/bin/fs_com_Page/0,5672,0254,00.html
- [16] A. Boukamp, *Nat. Mater.*, 2 (2003) 294.
- [17] O. Petrii, *J. Solid State Electrochem.*, 12 (2008) 609.
- [18] N. Tsiouvaras, M.V. Martínez-Huerta, R. Moliner, M.J. Lázaro, J.L. Rodríguez, E. Pastor, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *J. Power Sources*, 186 (2009) 299.
- [19] G.H.J. Broers, J.A.A. Ketelaar, *Fuel Cells Vol 1*, ed.: G.J. Young, University of Amsterdam, NY (1960).
- [20] W.W. Jacques, Patente de EE.UU. n° 4 788 (1896).
- [21] A. Jayakumar, S. Lee, A. Hornés, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) B365.
- [22] Y. Nabae, K.D. Pointon, J.T.S. Irvine, *Energy Environ. Sci.*, 1 (2008) 148.
- [23] <http://www.tecnociencia.es/especiales/hidrogeno/aplicaciones.htm>

- [24] J.-M. Gaugain, *C.R. Séances Acad. Sci.*, 37 (1853) 584.
- [25] G. Wiedemann, *Die Lehre von der Elektrizität*. Vieweg, Braunschweig, 2^a ed. (1893) 98.
- [26] W. Nernst, Patente de EE.UU. n° 685 730 (1899).
- [27] F. Haber, Patente de Austria n° 27 743, (1905).
- [28] E. Baur, H. Preis, *Z. Elektrochem.*, 43 (1937) 727.
- [29] E. Baur, H. Preis, *Z. Elektrochem.*, 44 (1938) 695.
- [30] E. Baur, *Brennstoff-Chemie*, 20 (1939) 385; *Ber. Ges. Kohlentechn.*, 5 (1940) 99.
- [31] J. Weissbart, R.J. Ruka, *J. Electrochem. Soc.*, 109 (1962) 723.
- [32] D.H. Archer, E. F. Sverdrup, W.A. English, W.G. Carlson, *Tech. Doc. Rept.*, ASDTDR-63-448 (1963).
- [33] S.F. Palguyev, Z.S. Volchenkova, *Tr. Inst. Khim. Akad. Nauk SSSR, Ural Filial*, 2 (1958) 183.
- [34] S.V. Karpachov, S.F. Palguyev, W. N. Chebotin, A.D. Neuimin, A.T. Filyayev, M.V. Perfilyev *et al.*, *Tr. Inst. Elektrokhim. Akad. Nauk SSSR, Ural Filial*, 1 (1960 foll.).
- [35] H. Binder, A. Köhling, H. Krupp, K. Richter, G. Sandstede, *Electrochim. Acta*, 8 (1963) 781.
- [36] J. Besson, C. Deportes, M. Kleitz, *Les Piles à Combustible*, Ediciones Technip, Paris (1965) 87.
- [37] K.R. Williams, J.G. Smith, Patente de UK n° 1 049 428 (1963).
- [38] T. Takhashi, *J. Electrochem. Soc.*, 34 (1966) 60.
- [39] T.H. Etsell, S.N. Flengas, *Chem. Rev.*, 70 (1970) 339.
- [40] W. Fischer, H. Kleinschmager, F.J. Rohr, R. Steiner, H.H. Eysel, *Chem. Ing. Tech.*, 44 (1972) 726.
- [41] F.J. Rohr, *Solid Electrolytes*, eds. P. Hagenmuller, W. van Gool, Academic Press, NY (1978) 431.
- [42] W. Feduska, A.O. Isenberg, *J. Power Sources*, 10 (1983) 89.

- [43] P. Reichner, J.M. Makiel, 1986 *Fuel Cell Sem. Abs.*, Courtesy Associates, Washington DC (1986) 32.
- [44] J. Sukkel, *Proceedings of the 4th European SOFC Forum*, ed. A.J. McEvoy, Suiza (2000) 159.
- [45] J.T. Brown, *Solid oxide fuel cells in: High Conductivity Solid Ionic Conductors*, ed.: T. Takahashi, World Scientific, Singapur (1989) 630.
- [46] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons Ltd, England (2003).
- [47] J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, *An. Quím*, 102 (2006) 5.
- [48] K.C. Wincewicz, J.S. Cooper, *J. Power Sources*, 140 (2005) 280.
- [49] S.C. Singhal, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 305.
- [50] S. Tao, J.T.S. Irvine, *The Chem. Record*, 4 (2004) 83.
- [51] N.Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 563.
- [52] J. Molenda, K. Świerczek, W. Zając, *J. Power Sources*, 173 (2007) 657.
- [53] F. Kroger, H.J. Vink, *Solid State Phys.*, Vol. 3, eds.: F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, NY (1965) 304.
- [54] V.V. Kharton, E.N. Naumovich, A.A. Veher, *J. Solid State Electrochem.*, 3 (1999) 61.
- [55] O. Yamamoto, Y. Arachi, H. Sakai, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, *Ionics*, 4 (1998) 403.
- [56] S.P.S. Badwal, *Solid State Ionics*, 52 (1992) 23.
- [57] Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishai, *Solid State Ionics*, 121 (1999) 133.
- [58] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, *Solid State Ionics*, 129 (2000) 63.
- [59] O. Yamamoto, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2423.
- [60] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 1805.
- [61] V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 135.
- [62] A. Mitterdorfer, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 111 (1998) 185.
- [63] S.P.S. Badwal, K. Foger, *Mater. Forum*, 21 (1997) 187.

- [64] T. Takahashi, T. Esaka, H. Iwahara, *J. Appl. Electrochem.*, 7 (1977) 303.
- [65] G.B. Balazs, R.S. Glass, *Solid State Ionics*, 76 (1995) 155.
- [66] V.V. Kharton, F.M. Figueiredo, L. Navarro, E.N. Naumovich, A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, A.P. Viskup, A. Carneiro, F.M.B. Marques, J.R. Frade, *J. Mater. Sci.*, 36 (2001) 1105.
- [67] B. Steele, A. Heinzel, *Nature*, 414 (2001) 345.
- [68] I. Yasuda, Y. Matsuzaki, T. Yamakawa, T. Koyama, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 381.
- [69] J.-H. Kim, H.-I. Yoo, *Solid State Ionics*, 140 (2001) 105.
- [70] J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, L.R. Pederson, J. Li, C.A. Levinsohn, S. Baskaran, *Solid State Ionics*, 113-115 (1998) 571.
- [71] K. Yamaji, T. Horita, M. Ishikawa, N. Sakai, H. Yokokawa, *Solid State Ionics*, 121 (1999) 217.
- [72] X. Zhang, S. Ohara, R. Maric, H. Okawa, T. Fukui, H. Yoshida, T. Inagaki, K. Miura, *Solid State Ionics*, 133 (2000) 153.
- [73] T. Ishihara, T. Shibayama, M. Honda, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 575 (2001) 283.
- [74] T. Ishihara, T. Shibayama, S. Ishikawa, K. Hosoi, H. Nishiguchi, Y. Takita, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 1329.
- [75] V.V. Kharton, A.L. Shaula, M.V. Patrakeev, J.C. Waerenborgh, D.P. Rojas, N.P. Vyshatko, E.V. Tsipis, A.A. Yaremchenko, F.M.B. Marques, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A1236.
- [76] G.B. Zhang, D.M. Smyth, *Solid State Ionics*, 82 (1995) 153.
- [77] T. Schober, J. Friedrich, F. Krug, *Solid State Ionics*, 99 (1997) 9.
- [78] L. Yang, S. Wang, K. Blinn, M. Liu, Z. Liu, Z. Cheng, M. Liu, *Science*, 326 (2009) 126.
- [79] H Woodward, Master of science thesis, Worcester polytechnic institute, 2003
- [80] E. Maguire, B. Gharbage, F.M.B. Marques, J.A. Labrincha, *Solid State Ionics*, 127 (2000) 329.
- [81] J.M. Ralph, A.C. Schoeler, M. Krumpelt, *J. Mater. Sci.*, 36 (2001) 1161.

- [82] S.P. Yoon, J. Han, S.W. Nam, T.-H. Lim, I.-H. Oh, S.-A. Hong, Y.-S. Yoo, H.C. Lim, *J. Power Sources*, 106 (2002) 160.
- [83] H. Sung Yoon, D. Lee, B. Ho Kim, *SOFC VI: Proceedings of the 6th International Symposium*, eds.: H. Yokokawa, S.C. Singhal, NJ (1999) 493.
- [84] J.M. Ralph, J.A. Kilner, B.C.H. Steele, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 575 (1999) 309.
- [85] M. Krumpelt *SECA Core Technology Review*, SECA, Sacramento (2003).
- [86] S.P. Simmer, J.F. Bonnet, K.D. Canfield, K.D. Meinhardt, J.P. Shelton, V.L. Sprenkle, J.W. Stevenson, *J. Power Sources*, 113 (2003) 1.
- [87] H. Fukunaga, M. Koyama, N. Takahashi, C. Wen, K. Yamada, *Solid State Ionics*, 132 (2000) 279.
- [88] P. Singh, J. Stevenson, *Proceedings of the 4th Annual SECA Meeting*, Seattle (2003).
- [89] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, *Mater. Sci. Eng.*, A384 (2003) 227.
- [90] Z. Yang, J. Stevenson, P. Singh, *Adv. Mater Process.*, 161 (2003) 34.
- [91] R.J. Gorte, J.M. Vohs, *J. Catal.*, 216 (2003) 477.
- [92] H.-H. Möbius, *J. Solid State Electrochem.*, 1 (1997) 2.
- [93] D.W. Dees, T.D. Claar, T.E. Easler, D.C. Fee, F.C. Mrazek, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 2141.
- [94] A.B. Stambouli, E. Traversa, *Renew. Sustain. Energy. Rev.*, 6 (2002) 433.
- [95] Y. Matsuzaki, I. Yasuda, *Solid State Ionics*, 132 (2000) 261.
- [96] B.C.H. Steele, I. Kelly, H. Middleton, R. Rudkin, *Solid State Ionics*, 28-30 (1988) 1547.
- [97] R.J. Gorte, S. Park, J. Vohs, C. Want, *Adv. Mater.*, 12 (2000) 1465.
- [98] X. Zhang, S. Ohara, R. Maric, K. Mukai, T. Fukui, H. Yoshida, M. Nishimura, T. Inagaki, K. Miura, *J. Power Sources*, 83 (1999) 170.
- [99] O. Marina, C. Bagger, S. Primdahl, M. Mogensen, *Solid State Ionics*, 123 (1999) 411.

- [100] M. Joerger, L. Gauckler, *SOFC VII: Proceedings of the 7th International Symposium*, eds.: H. Yokokawa, S.C. Singhal, Japón (2001) 662.
- [101] K. Ukai, Y. Mizutani, Y. Kume, *SOFC VII: Proceedings of the 7th International Symposium*, eds.: H. Yokokawa, S.C. Singhal, Japón (2001) 375.
- [102] R. Peng, C. Xia, X. Liu, D. Peng, G. Meng, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002) 561.
- [103] D. Skarmoutsos, P. Nikolopoulos, F. Tietz, I.C. Vinke, *Solid State Ionics*, 170 (2004) 153.
- [104] A. Atkinson, S. Barnett, R.J. Gorte, J.T.S. Irvine, A.J. McEvoy, M. Mogensen, S.C. Singhal, J. Vohs, *Nature Mater.*, 3 (2004) 17.
- [105] N. Kiratzis, P. Holtappels, C.E. Hartwell, M. Morgensen, J.T.S. Irvine, *Fuel Cells*, 1 (2001) 211.
- [106] R. Craciun, S. Park, R.J. Gorte, J.M. Vohs, C. Wang, W.L. Worrell, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 4019.
- [107] C. Lu, W.L. Worrell, R.J. Gorte, J.M. Vohs, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A354.
- [108] H. Kim, C. Lu, W.L. Worrell, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A247.
- [109] S-I. Lee, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A1319.
- [110] A. Ringuedé, D.P. Fagg, J.R. Frade, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 1355.
- [111] A. Sin, A. Tavares, Y. Doubitsky, A. Zaopo, A.S. Aricò, L.R. Gullo, D. La Rosa, S. Siracusano, V. Antonucci, *SOFC VIII: Proceedings of the 8th International Symposium*, eds.: S.C. Singhal, M. Dokiya, NJ (2003) 745.
- [112] D. La Rosa, A. Sin, M. Lo Faro, G. Monforte, V. Antonucci, A.S. Aricò, *J. Power Sources*, 193 (2009) 160.
- [113] Z. Xie, C. Xia, M. Zhang, W. Xhu, H. Wang, *J. Power Sources*, 161 (2006) 1056.
- [114] T. Nakamura, G. Petzow, L.J. Gauckler, *Mater. Res. Bull.*, 14 (1979) 649.
- [115] J. Sfeir, *J. Power Sources*, 118 (2003) 276.
- [116] J. Sfeir, P.A. Buffat, P. Möckli, N. Xanthopoulos, R. Vasquez, H.J. Mathieu, J. Van Herle, K.R. Thampi, *J. Catal.*, 202 (2001) 229.
- [117] J.W. Fergus, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1529.
- [118] S. Tao, J.T.S. Irvine, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A252.

- [119] S.P. Jiang, X.J. Chen, S.H. Chan, J.T. Kwok, K.A. Khor, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 149.
- [120] M.K. Bruce, M. van den Bossche, S. McIntosh, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) B1202.
- [121] Y. Nabae, I. Yamanaka, S. Takenaka, M. Hatano, K. Otsuka, *Chem. Lett.*, 34 (2005) 774.
- [122] R. Mukundan, E.L. Brosha, F.H. Garzon, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 (2004) A5.
- [123] O.A. Marina, N. Canfield, J. Stevenson, *Solid State Ionics*, 149 (2003) 21.
- [124] O.A. Marina, L.R. Pederson, *5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, ed.: J. Huijsmans, Suiza (2002) 481.
- [125] Q.X. Fu, F. Tietz, D. Stover, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) D74.
- [126] A. Ovalle, J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Marrero-López, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1997.
- [127] R.J. Gorte, J.M. Vohs, *Curr. Opin. Coll. Int. Sci.*, 14 (2009) 236.
- [128] S.Q. Hui, A. Petric, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 22 (2002) 1673.
- [129] S. Koutcheiko, Y. Yoo, A. Petric, en: *5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, ed.: J. Huijsmans, Suiza (2002) 655.
- [130] S. Hui, A. Petric, *Solid State Ionics*, 143 (2001) 275.
- [131] L. Aguilar, S. Zha, S. Li, J. Winnick, M. Liu, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 (2004) A324.
- [132] S. Li, W. Rauch, M. Liu, A. Burke, J. Winnick, *Proceedings of the Electrochemical Society 2002-26* (2002) 113.
- [133] A. Hartley, M. Sahibzada, M. Weston, I.S. Metcafe, D. Mantzavinos, *Catal. Today*, 55 (2000) 197.
- [134] W. Gong, S. Gopalan, U.B. Pal, *J. Electroceram.*, 13 (2004) 653.
- [135] A. Sin, E. Kopnin, Y. Dubitsky, A. Zaopo, A.S. Aricò, L.R. Gullo, D. La Rosa, V. Antonucci, *J. Power Sources*, 145 (2005) 68.
- [136] H. Ullmann, N. Trofimenko, A. Naoumidis, D. Stöver, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 791.

- [137] T.D. McColm, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002) 615.
- [138] S. Tao, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, 154-155 (2002) 659.
- [139] A. Tomita, T. Hibino, M. Sano, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8 (2005) A333.
- [140] Y-H. Huang, R.I. Dass, Z-L. Xing, J.B. Goodenough, *Science*, 312 (2006) 254.
- [141] C.M. Reich, A. Kaiser, J.T.S. Irving, *Fuel Cells*, 1 (2001) 249.
- [142] P.R. Slater, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, 120 (1999) 125.
- [143] A. Kaiser, J.L. Bradley, P.R. Slater, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 519.
- [144] P. Holtappels, J. Bradley, J.T.S. Irvine, A. Kaiser, M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A923.
- [145] O. Porat, C. Heremans, H.L. Tuller, *Solid State Ionics*, 94 (1997) 75.
- [146] D.M. Flot, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 513.
- [147] M. Mogensen, K. Kammer, *Ann. Rev. Mater. Res.*, 33 (2003) 321.
- [148] E.P. Murray, T. Tsai, S.A. Barnett, *Nature*, 400 (1999) 649.
- [149] S.Park, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *Nature*, 404 (2000) 265.
- [150] S. McIntosh, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A470.
- [151] J. Liu, D.D. Madsen, Z.Q. Ji, S.A. Barnett, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5 (2002) A122.
- [152] A.-L. Sauvet, J. Fouletier, *J. Electrochim. Acta*, 47 (2001) 987.
- [153] S. Tao, J.T.S. Irvine, *Nature Mater.*, 2 (2003) 320.
- [154] P. Vernoux, J. Guindet, M. Kleitz, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 3487.

Capítulo 2.

Objetivos

Como se ha destacado en el Capítulo 1, la utilización de pilas de combustible de óxido sólido para la oxidación electroquímica de hidrocarburos se presenta como una de las principales soluciones transitorias a considerar, previa a la posible instauración generalizada del hidrógeno como vector energético. Es necesario que los nuevos sistemas catalíticos que se desarrollen para lograr este fin aborden, además de los requerimientos intrínsecos a su función, dos aspectos cruciales que podrían jugar un papel importante en la extensión de las aplicaciones y el incremento del interés comercial de estos sistemas:

- Permitir la oxidación directa de hidrocarburos sin reformado previo, lo que mejoraría ampliamente la eficiencia energética del sistema y reduciría los costes del mismo al no necesitar un equipo reformador externo.
- Permitir la operación a temperaturas intermedias (773-973 K). Esta modificación reduciría la degradación mecánica o por recristalización de los componentes de las celdas, así como permitiría emplear materiales más baratos en lugar de otros más termo-resistentes y menos comunes en los componentes auxiliares de las celdas.

Cualesquiera de estos dos aspectos, introducirá modificaciones importantes que harán que se incremente la relevancia de los procesos que tienen lugar a nivel anódico, planteando, además, importantes retos a nivel científico y técnico.

En este contexto, el objetivo principal de la presente Tesis Doctoral es el estudio y desarrollo de materiales para su aplicación como ánodos de pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) que permitan la oxidación electroquímica directa de metano seco a temperatura intermedia.

Tras un estudio bibliográfico sobre materiales estudiados para la misma aplicación, se han elegido como referencia los *cermets* Cu-CeO₂ los cuales, a pesar de

su rendimiento relativamente aceptable, están aún en un estadio de desarrollo incipiente. Se tratará, pues, de mejorar sus propiedades catalíticas, optimizándolas para permitir su empleo en condiciones de oxidación directa de metano a temperatura intermedia.

Entre los aspectos susceptibles de mejora en dichos ánodos, el presente proyecto de Tesis Doctoral pretende abordar dos, que afectan a cada uno de los componentes que lo constituyen:

- Mejora de la estabilidad térmica de los ánodos. Se realizarán modificaciones de las propiedades de la fase metálica del *cermet* (Cu) mediante la adición de metales más refractarios como Ni o Fe a la formulación. Con la introducción de estos elementos se pretende mejorar simultáneamente otra característica esencial que afecta de forma significativa a la operación de la celda (en particular al disminuir su temperatura de operación): la reducida actividad catalítica del cobre para el craqueo de hidrocarburos. La selección de estos elementos se ha realizado debido a sus mejores propiedades refractarias y su probada actividad frente al combustible que se desea utilizar. El fin perseguido sería la formación de aleaciones u otro tipo de compuestos binarios de mayor resistencia térmica que la del cobre, de modo que se encuentre el balance óptimo de actividad catalítica-estabilidad-conductividad para los ánodos que se desarrollen, y manteniendo el compromiso adecuado con los procesos de envenenamiento del sistema mediante formación de depósitos carbonosos procedentes de la pirólisis del combustible.
- Disminución de la temperatura de trabajo de las celdas. Con este fin, se modificarán las propiedades de la fase cerámica del *cermet* (CeO_2) mediante la adición de Gd o Tb. La incorporación de estos elementos persigue mejorar la actividad catalítica del ánodo para la oxidación de hidrocarburos, particularmente con el objetivo de disminuir la temperatura de operación de las celdas, factor resulta esencial para un funcionamiento óptimo de las mismas.

Los objetivos concretos que habrá que satisfacer para la consecución del objetivo principal de la Tesis Doctoral, serán:

1. Preparar, además de los materiales de referencia (óxidos mixtos de Cu, Ni y/o Fe y, óxidos de cerio y óxidos mixtos de Ce-Gd o Ce-Tb), una serie

de *cermets* mono y bimetálicos de alta homogeneidad que puedan actuar como ánodos SOFC. Se caracterizará su estructura y otras propiedades físico-químicas de relevancia para la aplicación propuesta y se evaluará su eficacia para oxidar directamente metano seco (tanto en modo catalítico como no catalítico) y para evitar su desactivación por depósitos carbonosos.

2. Preparar materiales para los otros componentes básicos de la pila (electrolito y cátodo), y combinarlos con los ánodos anteriormente desarrollados en la conformación adecuada (“sándwich” ánodo-electrolito-cátodo) para obtener monoceldas evaluables.
3. Acoplar tales “sándwiches”, en la última fase del trabajo, a los sistemas y elementos adecuados de sellado, obteniendo así monoceldas que, conectadas a sistemas de control de temperatura, eléctrico y de flujo de reactivos, permitan evaluar la energía eléctrica generada y las características de potencia y durabilidad.
4. Realizar, en los casos pertinentes, la caracterización estructural y química de los materiales integrados en la celda así utilizada, tanto fresca como usada para entender mejor y optimizar la operación en su conjunto.

Capítulo 3.

Experimental

3.1. Síntesis de los materiales

3.1.1. Selección del método de preparación

Por definición del papel que desempeña, el ánodo en una pila SOFC debe ser un buen conductor electrónico; además, debe presentar una actividad electrocatalítica suficiente para mantener una elevada densidad de corriente con pérdidas de sobrepotencial reducidas [1], entre otras propiedades que se han comentado en la sección 1.3.3.5.

Para cumplir este objetivo, un contacto íntimo entre las dos fases sólidas, el electrolito suministrador/transportador de iones O^{2-} y el ánodo, donde son eléctricamente neutralizados, es claramente esencial; al mismo tiempo, la microestructura debe facilitar el acceso del combustible y la eliminación de los productos gaseosos de la reacción (véase figura 1.14). En este modelo, la reacción química se localiza en la denominada *frontera trifásica* (Three Phase Boundary, TPB). La operación bajo un régimen de pérdidas mínimo implica que la TPB no se halle dimensionalmente limitada a una interfase planar de materiales sólidos, sino que se encuentre deslocalizada para proporcionar una región de reacción “volumétrica” en tres dimensiones, que permita la difusión del gas a través de los poros y el transporte tanto iónico como electrónico.

A modo de ejemplo, se muestra en la figura 3.1 un modelo de cómo podría ser la estructura tridimensional del material deseado. En ésta, puede verse cómo existen una gran variedad de zonas de contacto lo que favorecería la aparición de una TPB muy extensa.

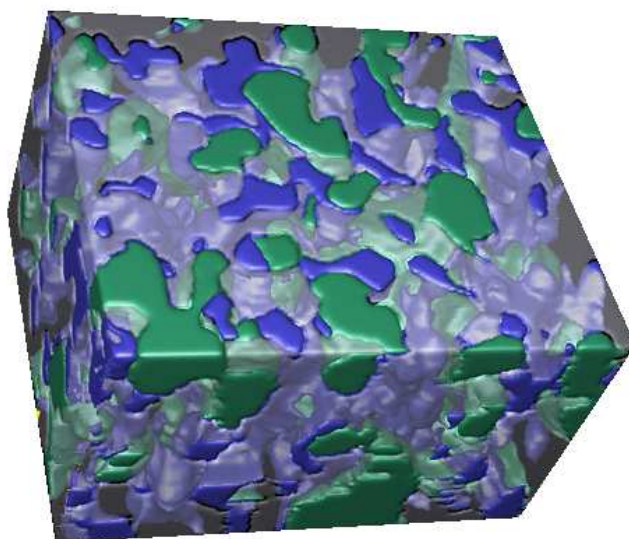


Figura 3.1. Modelo de la microestructura tridimensional deseada para un supuesto material anódico.

De este modo podrían asignarse, en la figura 3.1, cada una de las sustancias que deberían estar en íntimo contacto de acuerdo con el modelo ideal anteriormente planteado. Así, en este supuesto ánodo se encontrarían presentes el material encargado de suministrar la conductividad iónica (color violeta), el compuesto que aportaría actividad catalítica y/o la conductividad electrónica (color verde) y los poros necesarios para la entrada de reactivos y la salida de productos (azul oscuro).

Atendiendo a lo anteriormente expuesto se eligió como método de preparación de los catalizadores la coprecipitación mediante microemulsiones inversas, la cual favorece [2]:

- Distribución estrecha y control nanoscópico del tamaño de partícula, que podría permitir optimizar los contactos interparticulares durante los necesarios tratamientos térmicos.
- Contacto íntimo entre las fases y/o componentes presentes.
- En determinados casos, obtención de partículas bimetálicas a temperatura ambiente.
- Ausencia de efecto del soporte en la formación de las partículas.
- Buenas características de homogeneidad composicional en fases multicomponente.

3.1.2. Método de preparación de las microemulsiones inversas

3.1.2.1. Fundamento teórico

El termino *microemulsión* fue propuesto por Schulman en 1959 para definir mezclas estables de dos componentes que no eran miscibles por ellos mismos [3]. Generalmente, al mezclar una solución acuosa con un líquido orgánico inmiscible y una sustancia anfifílica se obtiene una emulsión turbia que tras un tiempo produce nuevamente la separación de las fases orgánica y acuosa. Schulman observó que esta emulsión inestable podía convertirse en una mezcla ópticamente transparente y termodinámicamente estable mediante la adición de un alcohol [4,5]. Dichas mezclas son macroscópicamente homogéneas pero microscópicamente heterogéneas. En el caso en que la correspondiente mezcla sea rica en el componente orgánico, ésta se denomina microemulsión inversa. Las microemulsiones inversas se caracterizan por la presencia de gotitas de agua (o de la fase acuosa en términos generales) de tamaño nanoscópico dispersas en el medio orgánico mayoritario. Un aumento de la temperatura suele ocasionar la coagulación de éstas. El tamaño de las gotas se encuentra comprendido entre 1-100 nm, en función de las relaciones anfifílico/orgánico/agua empleadas [5]. Las microemulsiones pueden obtenerse por la mezcla de 3 ó 4 componentes (así denominadas, ternarias o cuaternarias, respectivamente) [6]. Los componentes son: una fase acuosa, una fase orgánica y un tensioactivo con naturaleza anfifílica para hacer miscibles ambos componentes; además, se suele añadir un cosurfactante, que permite disminuir la rigidez de las membranas interfaciales y prevenir la formación de fases de cristal líquido, geles metaestables o fases en la microemulsión [7,8].

Específicamente, en esta Tesis Doctoral se ha empleado este procedimiento para la preparación de materiales nanoestructurados con el objetivo de mejorar el control de la composición y la distribución de tamaños de las posibles partículas bimetalicas. La base del procedimiento es que las correspondientes gotas de la fase acuosa dentro de la microemulsión actúen como reactores de síntesis de tamaño nanoscópico. Este confinamiento espacial parece un aspecto clave para alcanzar las condiciones óptimas de homogeneidad durante la preparación. Para ello, se han preparado microemulsiones inversas empleando parámetros de síntesis en los que la fase acuosa se encuentra en forma de gotas de tamaño nanométrico rodeadas por una monocapa de moléculas de surfactante y cosurfactante dentro de un disolvente orgánico no polar [5,9]. Este último constituye la fase mayoritaria. El procedimiento

para la obtención del sólido precursor consiste en usar un método de precipitación o, en su caso, coprecipitación. Inicialmente, los correspondientes precursores inorgánicos se disuelven en la correspondiente fase acuosa posteriormente incorporada a las microemulsiones. Seguidamente, la microemulsión resultante se mezcla con otra de las mismas características, en cuanto a proporciones de sus componentes principales, que contiene en su fase acuosa una solución de una base que se emplea como agente precipitante. Cuando se mezclan, se produce la interacción entre las microgotas de ambas emulsiones, intercambiando rápidamente sus contenidos y actuando como microrreactores para producir en su interior las reacciones de precipitación, en principio como hidróxidos, de los cationes metálicos.

3.1.2.2. Metodología

Los componentes utilizados en la preparación de las microemulsiones fueron: n-heptano 99% (Scharlau) como disolvente orgánico, Tritón X-100 SigmaUltra (Sigma) como tensioactivo no iónico y 1-Hexanol 98% como cosurfactante. Las sales inorgánicas empleadas como precursores para preparar la solución salina fueron: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99% (Aldrich), $\text{Gd}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 99,9% (Alfa Aesar), $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 99,9% (Sigma Aldrich), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 98-103% (Panreac), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99,9 (Aldrich) y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 98+% (Aldrich); para la solución básica, se empleó hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) 25% p/p en disolución acuosa (Alfa Aesar). La proporción en peso de orgánico/acuoso/tensioactivo/cosurfactante fue en todos los casos: 58/8/19/15. Esta particular configuración de síntesis ha sido ampliamente estudiada y empleada por este mismo grupo para la síntesis de diversos materiales catalíticos [10-14].

3.1.3. Preparación de los *cermets* para ensayos en reactor

A continuación, se detalla el procedimiento seguido para la preparación de los *cermets* estudiados en esta Tesis Doctoral. Los materiales sólidos en polvo obtenidos por esta metodología han sido los empleados en el sistema de reacción que se describe en la sección 3.5.2.

- 1) Aspectos preliminares de preparación de las microemulsiones. Se añadieron, en las proporciones indicadas en la sección anterior, los tres componentes mayoritarios no acuosos de la microemulsión, de tal

manera que se obtuvieran finalmente dos microemulsiones con la misma composición global.

- 2) Adición de los reactivos. Tras un periodo de agitación de 1 hora, para homogeneizar la mezcla, se añadió a una de las microemulsiones una disolución acuosa que contenía las sales de los componentes deseados y, a la otra, una disolución acuosa básica con la cantidad requerida de TMAH.
- 3) Mezcla de ambas microemulsiones. Una vez que hubo transcurrido otro periodo de una 1 hora cuyo objetivo era, al igual que en el caso anterior, favorecer la homogeneización de la mezcla de componentes, se procedió a la mezcla de ambas microemulsiones. La microemulsión resultante se mantuvo en agitación durante 24 horas.
- 4) Separación del sólido obtenido y lavado del mismo. El precursor sólido suspendido se separó de la fase orgánica mediante centrifugación y posterior decantación. Seguidamente, se procedió al lavado del correspondiente sólido con metanol, para eliminar la mayor cantidad de fase orgánica posible.
- 5) Eliminación preliminar de disolventes o componentes estructurales de la microemulsión. Siguiendo metodologías típicamente empleadas en la preparación de catalizadores y al objeto de eliminar, aunque fuera parcialmente, los disolventes empleados o los constituyentes orgánicos de la microemulsión que pudieran haber quedado adsorbidos o absorbidos en el sólido, se procedió al secado del sólido en placa calefactora a 373 K durante 24 horas.
- 6) Calcinación del sólido resultante. Con el objetivo de obtener finalmente los óxidos que se pretenden sintetizar, se llevó a cabo una calcinación en aire siguiendo una rampa de 2 K·min⁻¹, manteniendo la temperatura de calcinación seleccionada durante 2 horas.

3.1.4. Preparación de los *cermets* y sándwiches para ensayos en monocelda

En este apartado se describe, inicialmente, el método empleado para la preparación del electrolito. Posteriormente, se explica el procedimiento por el cual se han añadido ambos electrodos para conformar, finalmente, la monocelda. Cabe mencionar que, en principio, se pueden adoptar diferentes métodos para la preparación de monoceldas, en función del tipo de propiedades que se quiera optimizar y de los parámetros de operación que se vayan a emplear durante los ensayos. Así, existen métodos en los que el sándwich final ánodo/electrolito/cátodo se conforma en un solo paso, requiriendo temperaturas relativamente altas que vienen determinadas por la temperatura necesaria para obtener un grado suficiente de densificación en el electrolito [15]. En otros casos, se utilizan diferentes pasos de preparación, al objeto de optimizar en la medida de lo posible las propiedades individuales de cada uno de los componentes de la monocelda [15,16]. En la presente Tesis, se ha utilizado un procedimiento en varios pasos, como se describirá a continuación.

3.1.4.1. Fundamento teórico

El método elegido para preparar el electrolito ha sido el *tape casting*, ya que presenta unas características óptimas a la hora de preparar de láminas planas y delgadas, casi bidimensionales, de materiales cerámicos en una cantidad relativamente alta.

Este método de preparación vio la luz durante la 2ª Guerra Mundial, y fue creado por Glenn Howatt en 1950 con la idea de que permitiese preparar materiales alternativos que sustituyesen a la mica como condensador [17]. Actualmente, esta tecnología se encuentra completamente desarrollada y se emplea para elaborar láminas delgadas, esencialmente bidimensionales, de casi cualquier material que pueda ser producido en forma de polvo [18].

El *tape casting* se basa en la elaboración de una lámina de grosor controlado empleando para obtenerla una suspensión que fluye a través de un sustrato inclinado o bajo una navaja o cuchilla situada sobre una superficie. Existen dos modalidades dependiendo de la parte móvil:

- *Tape casting* continuo: navaja estacionaria y superficie portadora en movimiento.
- *Batch doctor blade casting*: navaja en movimiento a través de una superficie estática de soporte cubierta por una suspensión.

La lámina, una vez seca, debe de ser elástica, poseer un ancho adecuado para su manipulación y permitir su perforación. Este método puede usarse para producir sustratos cerámicos con superficies relativamente lisas que son delgadas (0,01–1 mm), planas, uniformes y, de alguna manera, compresibles.

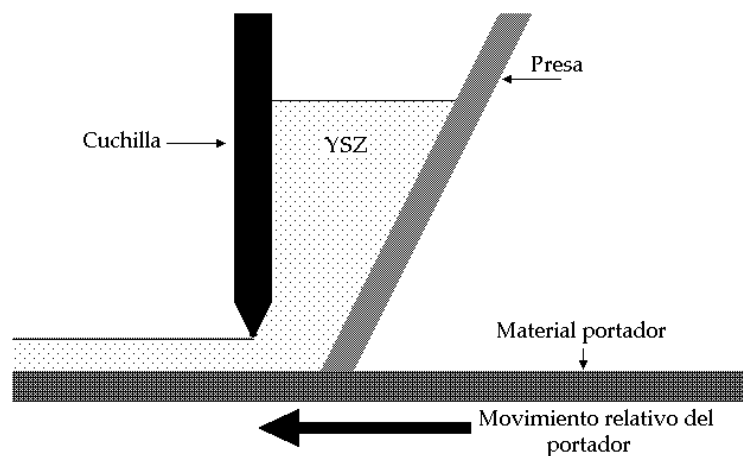


Figura 3.2. Esquema básico del proceso de tape casting.

La principal ventaja que presenta este método es su capacidad de elaborar producto de forma continua y con una elevada productividad.

Actualmente, se utiliza para producir sustratos para paquetes de cerámicos multicapas electrónicos, condensadores multicapas de titanatos, dispositivos piezoeléctricos, láminas aislantes gruesas y finas, memorias ferríticas, y soportes catalíticos.

Normalmente, en la preparación de la suspensión sólido-líquido, intervendrán: un solvente, ligantes, plastificantes, dispersantes y polvos cerámicos. Muchos son los factores que controlan el proceso. Para describir *grosso modo* los procedimientos de *tape casting*, se citarán a continuación algunas características generales de éstos:

- Se usa una mezcla de diferentes líquidos para equilibrar la disolución y la absorción de los aditivos, así como para aumentar el intervalo de volatilización durante el secado.

- La concentración de ligantes y plastificantes es mayor que en el secado por presión.
- El plastificante reduce la temperatura de transición vítrea del ligante y la temperatura requerida para la laminación.
- Se emplea un agente de mojado puede promover la dispersión de los aglomerados.
- El mezclado y la dispersión se logran usualmente con molinos de 2 etapas:
 - Polvo, líquidos, dispersante y agente de mojado, mezclados durante 12-24 h.
 - Se añade un sistema ligante, mezclado durante 2-24h.
- Se usan 2 etapas para maximizar la dispersión. Esto minimiza la degradación del ligante.
- La suspensión puede calentarse, filtrarse y/o *desairarse* para eliminar aglomerantes y burbujas.
- La suspensión se vacía en una superficie limpia, lisa e insoluble: Teflón, acetato celuloso, vidrio, etc.
- El espesor de la lámina es función de:
 - El peso de la cuchilla.
 - La viscosidad de la suspensión.
 - La velocidad del movimiento.
 - La contracción durante el secado.
- La velocidad de vaciado depende de:
 - El espesor de la lámina.
 - La tasa de evaporación.
 - La longitud de la máquina.
 - Todo lo anterior controla el tiempo de secado.
- La lámina viscoelástica se forma al evaporarse los líquidos.

- La lámina seca no debe pegarse a la película portadora pero debe adherirse lo suficiente para controlar la contracción y eliminar el curvado.
- Los principales defectos que pueden aparecer en la lámina son:
 - Fisuras.
 - Regiones locales de baja densidad.
 - Defectos superficiales, que provocan aspereza inaceptable o poros de gran tamaño.

3.1.4.2. Metodología y equipo

En primer lugar, se elaborará la “cinta virgen” (*green tape*, en inglés, según la terminología más utilizada) de la cual se obtendrán las obleas de electrolito. Para ello se prepara una suspensión de YSZ en polvo (Tosoh-zirconia 8% Y_2O_3 , tamaño de partícula 0,2 μm) en agua desionizada y se añade un dispersante (Rohm & Haas DURAMAX d-3005). Dicha emulsión se deja en agitación en un molino de bolas durante 4 h aproximadamente. Seguidamente, se adicionan dos disoluciones aglutinantes de materiales cerámicos (DURAMAX B-1000 y HA-12) que le conferirán elasticidad y plasticidad a la pasta, dejándose en agitación al aire durante 24 h. Una vez que la emulsión alcanza el peso deseado se empleará una cuchilla dispuesta sobre una cinta (véase figura 3.2) de tal forma que, extendiendo la pasta sobre una lámina de polímero hidrófobo, se obtenga una película de espesor controlado. En este caso el espesor fue de 150 μm . Finalmente, la lámina de YSZ denso se deja secar durante 24 h.

Con este procedimiento se obtiene una lámina muy fina de electrolito con densidad muy alta; este factor es muy importante ya que evitará la aparición de poros que atraviesen el material haciendo inservible la celda.

Siguiendo esta misma metodología, se elaboran películas de YSZ poroso (p-YSZ). En este caso, se añade junto con el YSZ una cantidad de partículas conformadoras de poros (Grafito ALFA, 325 mesh). Se continúa de igual modo que el descrito anteriormente y se vuelve a emplear el tape casting para obtener la lámina delgada.

Una vez obtenidas las dos cintas se realizan cortes con un sacabocados del diámetro elegido para obtener las obleas: YSZ = 20 mm y p-YSZ = 9,5 mm. Por último, para unir las obleas que albergarán los electrodos (p-YSZ) con el electrolito (YSZ) se emplea una prensa uniaxial, sometiendo a las obleas a una ligerísima presión y calentamiento a ~ 323 K durante apenas 1 min. La figura 3.3 muestra un ejemplo de uno de los lados del sándwich preparado con material electrolítico.

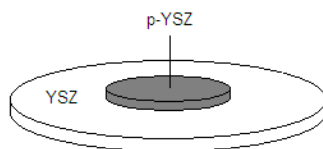


Figura 3.3. Electrolito y capa de YSZ poroso.

Una vez que se tiene el correspondiente sándwich, con capas porosas de material de electrolito a ambos lados, se procede a su sinterización mediante calcinación en aire a 1773 K durante 4 horas. Además de provocar la unión de ambas obleas porosas con el electrolito, la calcinación producirá la gasificación del grafito introducido como generador de poros, quedando a ambos lados del electrolito dos láminas de YSZ con una porosidad del 65%. Es en estas capas porosas donde se adicionan posteriormente mediante impregnación los materiales que sirven de ánodo y cátodo.

El orden de deposición de los electrodos en cada una de las capas porosas lo marcará la temperatura final de calcinación necesaria para sintetizar el compuesto deseado. El material elegido como cátodo será el $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF), debido a las buenas propiedades mostradas en este tipo de sistemas [19]. Como la temperatura de calcinación empleada para la síntesis del cátodo es más elevada que la utilizada para el ánodo, se añadirán, en primer lugar, una disolución de los precursores del LSF a una de las capas porosas. Para ello, se elabora la disolución acuosa de las sales de La, Sr y Fe, y se va añadiendo con una jeringuilla sobre la capa porosa de YSZ. Posteriormente, se realizan ciclos de calcinación que consistirán en tres calcinaciones en aire hasta 723 K, seguido de una calcinación a 1123 K, impregnando después de cada calcinación, hasta alcanzar el peso deseado. La temperatura de calcinación seleccionada para este material catódico favorece la obtención de una microestructura para el LSF que permite reducir en gran medida la resistencia de polarización del material [19].

Del mismo modo, con el objetivo de obtener una microestructura óptima del material anódico soportado sobre el YSZ poroso se realizará la impregnación de las

microemulsiones de las diferentes composiciones estudiadas en la presente Tesis Doctoral. En este caso, la temperatura final de calcinación será de 723 K. Se ha visto mediante XRD que dicha temperatura es suficiente para eliminar los residuos de la microemulsión y obtener los óxidos de los materiales. Por otro lado, se ha observado mediante los ensayos CH_4 -TPR, que la calcinación a menor temperatura de los cermets preparados mejora su funcionamiento, reduciendo la temperatura de comienzo de la reacción.

A continuación, se muestra (figura 3.4) un esquema de todo el proceso seguido para la preparación de las monoceldas:

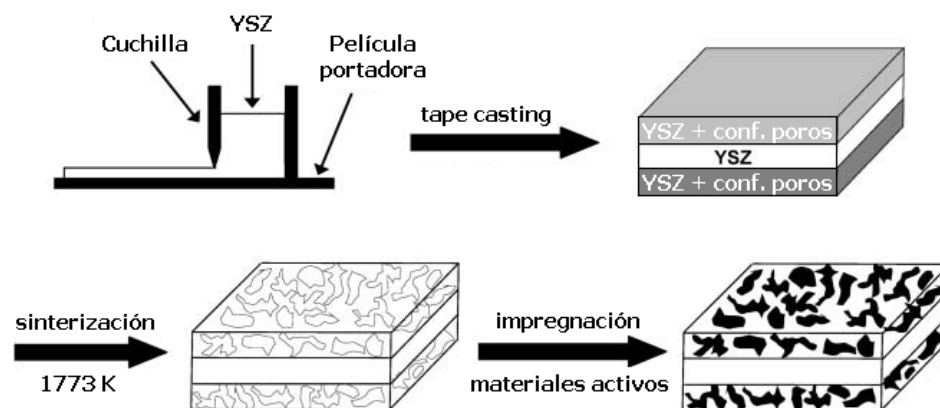


Figura 3.4. Esquema de los pasos seguidos para la preparación de monoceldas.

En la figura 3.5 se muestra una fotografía donde pueden verse alineadas las celdas durante las distintas fases del proceso de elaboración: YSZ + p-YSZ, tras sinterización y tras impregnación.

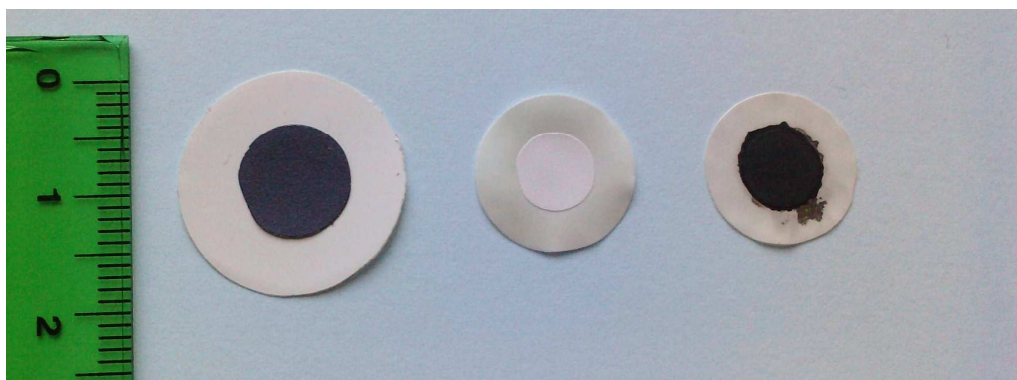


Figura 3.5. Fotografía de las celdas tras someterlas a los diferentes tratamientos.

Y seguidamente, en la figura 3.6 se muestra la sección de una monocelda realizada con un microscopio óptico en la que además se indican las medidas aproximadas del electrolito y los electrodos.

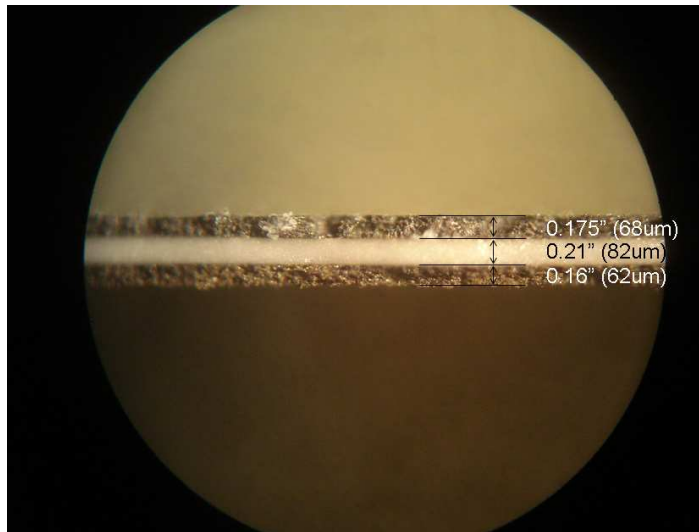


Figura 3.6. Fotografía de la sección de una monocelda realizada con un microscopio óptico.

Una vez que se tiene la celda preparada, se ponen los colectores de corriente. En este caso se ha empleado hilo de oro de 0,25 mm y pasta de oro (HERAEUS) para su adhesión a ambos electrodos. Se introduce la celda con los colectores a la estufa a 393 K durante 30 min.

Por último, se procede al sellado de la monocelda al tubo de alúmina del sistema por el cual se introduce el combustible. Para ello se emplea un cemento refractario de Aremco (Ceramabond 552). Este material se cura a una temperatura de 533 K durante 4 h.

En la figura 3.7 y 3.8 se muestran dos imágenes en las que puede verse la configuración final del sistema empleado para los ensayos en monocelda:

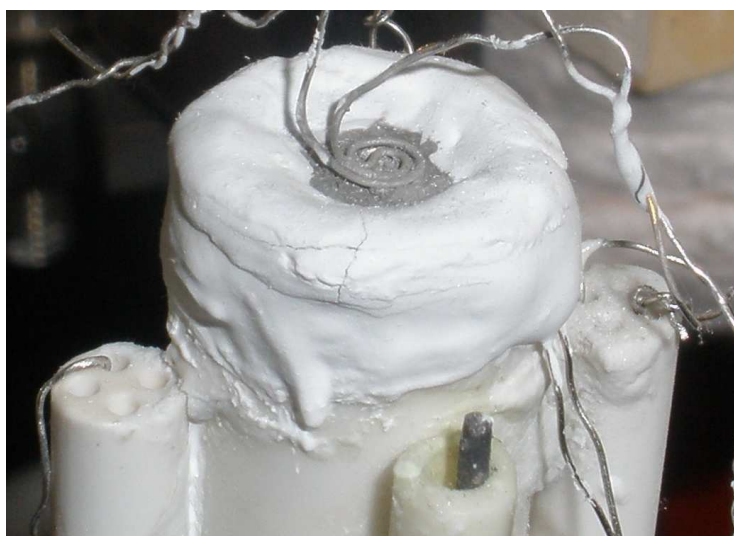


Figura 3.7. Fotografía detalle de la monocelda en este sistema.

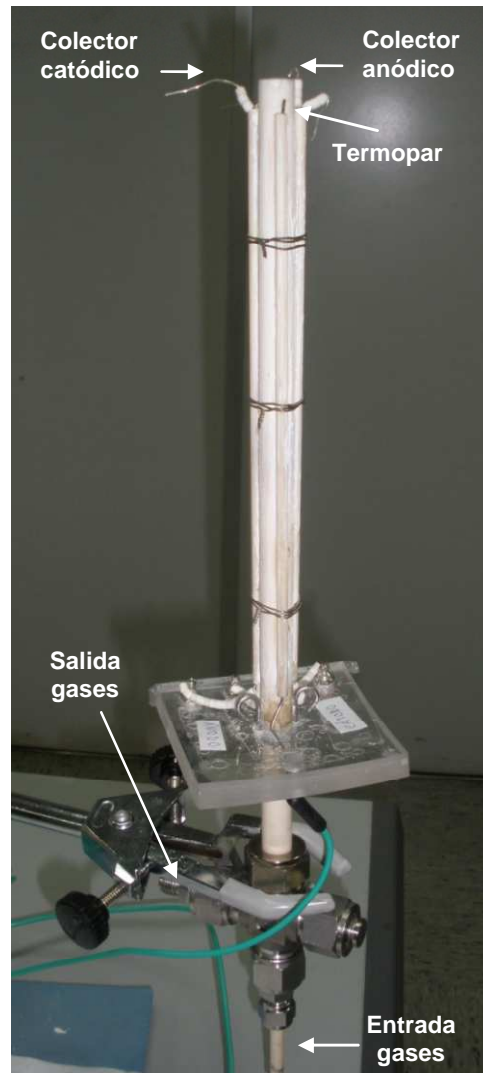


Figura 3.8. Fotografía del sistema de ensayos en monocelda (arriba).

3.2. Nomenclatura

Con la idea de facilitar tanto la lectura como la escritura de esta Tesis Doctoral, se procederá a describir la nomenclatura empleada para designar las diferentes muestras estudiadas. Teniendo en cuenta que la proporción nominal de fase metálica es conocida y se mantiene para todos los *cermets* monometálicos (20% en peso), así como, para todos los *cermets* bimetálicos (40% en peso, relación nominal Cu:M = 1:1, para M = Ni o Fe) no se especificará en el notación usada para nombrar los catalizadores. Se comenzará, entonces, indicando los elementos constituyentes de la fase metálica: Cu, Ni y/o Fe. A continuación, se incluirán las iniciales correspondientes a cada uno de los elementos lantánidos que formarán la fase cerámica: Ce = C, Gd = G, Tb = T. Las fases metálica y cerámica irán separadas por un guión. Por último, se añadirá un carácter, separado por una barra inclinada, que indicará la temperatura a la que los materiales fueron calcinados en aire: “a” si la temperatura de calcinación fue 1223 K, “b” si fue 973 K o “c” si fue 723 K.

Tabla 3.1. Nomenclatura utilizada para los catalizadores estudiados (sin incluir la temperatura de calcinación empleada; ver texto).

| Fase cerámica → Fase metálica ↓ | CeO ₂ | Ce _{0,8} Tb _{0,2} O _{2-δ} | Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95} |
|------------------------------------|------------------|--|---|
| - | C | CT | CG |
| 20% p/p Ni | Ni-C | Ni-CT | Ni-CG |
| 20% p/p Fe | Fe-C | Fe-CT | Fe-CG |
| 40% p/p CuNi | CuNi-C | CuNi-CT | CuNi-CG |
| 40% p/p CuFe | CuFe-C | CuFe-CT | CuFe-CG |

A modo de ejemplo, un catalizador con un 40% en peso de fase metálica, formada por óxidos de cobre y níquel, estando la fase cerámica compuesta por un óxido mixto de cerio y terbio se nombraría como CuNi-CT/a o CuNi-CT/b, en función de que la temperatura de calcinación finalmente empleada fuera 1223 ó 973 K, respectivamente.

Finalmente, señalar que las referencias a ecuaciones irán entre paréntesis y aquellas que se refieren a reacciones químicas lo harán entre llaves.

3.3. Técnicas empleadas para la caracterización composicional, estructural, morfológica, química y eléctrica

3.3.1. Espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)

La espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo es una técnica de análisis multielemental capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en concentraciones que van desde niveles porcentuales hasta ppm ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$).

3.3.1.1. Fundamento teórico

El fundamento teórico de la técnica se basa en el análisis del espectro de emisión atómica. Un átomo en su estado fundamental (M^0) se irradia con una onda electromagnética, absorbe energía y pasa a un estado excitado (M^*). Cuando el átomo regresa de forma espontánea al nivel fundamental emite radiaciones con una energía determinada ($E=h\cdot\nu$), que son la diferencia entre las energías de los diferentes estados excitado y la energía del estado fundamental. La radiación absorbida por un átomo necesaria para alcanzar el estado excitado y la radiación emitida cuando regresa al estado fundamental son características de ese elemento por lo que pueden utilizarse con fines analíticos para caracterizarlo de forma inequívoca.

El aporte energético para la excitación atómica en este tipo de análisis se consigue mediante la formación de un plasma por acoplamiento de energía electromagnética de radiofrecuencia, mediante bobinas de inducción. Este plasma de acoplamiento inductivo consiste en un gas parcialmente ionizado, microscópicamente neutro y que emite radiación. La principal ventaja de su uso como fuente de ionización frente a la llama o cámara de grafito es la elevada temperatura que alcanza (4000-8000 K) [20]. Esto, además de mejorar la eficiencia en la excitación e ionización, reduce o elimina muchas de las interferencias químicas encontradas en llamas y hornos. El argón es el gas que se emplea típicamente para formar el plasma, ya que por ser un gas monoatómico su espectro de emisión es muy simple. Además, al ser un gas noble, no forma compuestos con otros elementos y posee un potencial de ionización lo suficientemente elevado (15,76 eV) como para

medir su ionización en condiciones normales de trabajo. La interacción de las moléculas de la muestra en forma líquida y nebulizada con los electrones e iones del plasma de argón provoca la ruptura de las moléculas en los correspondientes átomos, electrones e iones. El análisis de las emisiones características de éstos permite la identificación y cuantificación de los mismos.

3.3.1.2. Metodología y equipo

El análisis de las muestras por ICP-AES requiere que éstas se encuentren en forma de disolución líquida. Para ello se toma una pequeña cantidad (< 0,5 mg) en base seca de la muestra y se disgrega o digiere en una mezcla de ácidos (HNO₃, HCl y HF) en un horno microondas (MLS 1200 MEGA de Milestone, 750 W de potencia máxima). Una vez disgregada la muestra, se procede a su análisis en un equipo Perkin-Elmer Optima 300 DV. Éste dispone de un nebulizador neumático de flujo cruzado (Babington), un monocromador de red plana con dispersión cruzada y dos detectores de estado sólido, un detector UV con intervalos entre 165–400 nm y otro para el espectro visible entre 400–780 nm. El gas plasmógeno empleado fue el argón con un caudal total de 12 L·min⁻¹.

La selección de la línea analítica empleada para cada elemento se basó en un compromiso entre los siguientes criterios: mayor intensidad, menor desviación estándar, menor interferencia y mejor fondo. Las líneas finalmente seleccionadas se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3.2. Líneas de emisión empleadas en el análisis mediante ICP-AES.

| Elemento | Cu | Ni | Fe | Ce | Gd | Tb |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Línea de emisión (nm) | 327,39 | 231,60 | 238,20 | 413,76 | 335,05 | 350,92 |

3.3.2. Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)

La TXRF es una técnica microanalítica, dentro de cuyas aplicaciones se encuentra el análisis elemental de aleaciones, catalizadores, cerámicas y nuevos materiales, siendo capaz de analizar cualitativa y cuantitativamente elementos comprendidos entre Si (Z = 14) y U (Z = 92), tanto a niveles mayoritarios (% en peso) como de elementos traza (ppb), dentro de un rango dinámico de 1:100.000 [21].

3.3.2.1. Fundamento teórico

Esta técnica se basa, en líneas generales, en el estudio de las emisiones de fluorescencia de rayos X generados después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. Los átomos presentes en la muestra analizada son excitados de modo que los electrones de las capas internas son arrancados o promocionados a niveles de energía superiores. Los electrones de otras capas minimizan su energía ocupando los huecos electrónicos que quedan libres, de modo que la energía asociada a dichas desexcitaciones se emite en forma de fotones. A estas emisiones se las conoce como emisiones de fluorescencia o radiación secundaria y presentan energías características del átomo que las genera y una intensidad que depende directamente de la concentración de dicho átomo en la muestra. El resultado es un espectro de dispersión de energía, donde aparecen simultáneamente todas las líneas asociadas a los elementos químicos presentes. Analizando la posición de los máximos de intensidad se identifican los elementos presentes (análisis cualitativo) e integrando cada uno de los perfiles elementales se obtienen sus proporciones másicas. Por otro lado, añadiendo un elemento patrón de concentración conocida se realiza la cuantificación de dichos elementos (análisis cuantitativo).

3.3.2.2. Metodología y equipo

Los análisis de TXRF fueron llevados a cabo en un espectrómetro de TXRF Rich & Seifert EXTRA-II, equipado con una fuente de rayos X con ánodos de Mo y W, detector de Si(Li) con un área activa de 80 mm² y una resolución de 157 eV a 5,9 keV (Mn K α). El equipo dispone de un sistema de procesamiento electrónico para su posterior tratamiento informático. Las muestras son molidas en un mortero de ágata y, tras previa suspensión en agua, se homogenizan 10 min en ultrasonidos. Entonces se toma una alícuota de 2 μ L de la suspensión, se deposita en un portamuestras y se evapora a vacío. Tras el análisis de la posición de los máximos de intensidad e integración de cada uno de los perfiles elementales, se consiguen las proporciones másicas de los elementos presentes. Se tomó como referencia la proporción de cerio existente en la muestra.

3.3.3. Determinación de la superficie específica

El procedimiento más extendido para evaluar las características texturales de un sólido se basa en el análisis de las isothermas de adsorción de nitrógeno por la muestra a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K).

3.3.3.1. Fundamento teórico

Para determinar la superficie específica del sólido conocida como área BET (S_{BET}) se ha utilizado el método propuesto por Brunauer, Emmett y Teller en 1938 [22]. Este método consiste en calcular el volumen de monocapa (V_m) del adsorbato y, a partir de ese valor, la superficie específica BET según la ecuación:

$$S_{\text{BET}} = \left(\frac{V_m}{M \cdot g} \right) \cdot N_A \cdot \sigma \quad (3.1)$$

donde:

V_m : volumen de monocapa.

M : volumen molar.

g : peso de la muestra de adsorbente empleado.

N_A : número de Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$ átomos·mol⁻¹).

σ : área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa.

Para el caso del N₂ líquido $\sigma = 0,162$ nm² según la IUPAC [23]. El valor de V_m se obtiene del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET:

$$\frac{P}{V_{\text{ads}} \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_0} \quad (3.2)$$

siendo:

P : presión parcial del gas adsorbido.

P_0 : presión de vapor del gas a la temperatura de adsorción.

V_{ads} : volumen de gas adsorbido a la presión P .

C : constante que depende del calor de condensación y adsorción del adsorbato.

El método BET sólo puede ser aplicado en una región concreta de las isothermas dentro de un intervalo limitado de presiones relativas, en el que no haya formación de multicapas ni relleno de poros.

3.3.3.2. Metodología y equipo

Las isothermas de adsorción se obtuvieron en un equipo automático Micromeritics Tristar. Para el cálculo de la superficie específica se tomaron los datos obtenidos a presiones relativas P/P_0 entre 0,05 y 0,30 (intervalo en el que se observa comportamiento lineal y tiene validez la ecuación BET). Previamente al análisis, los materiales fueron desgasificados en un sistema de vacío con una presión residual de 0,1 mbar durante 20 horas a 413 K para la eliminación de todas las especies que pudieran estar físicamente adsorbidas en la superficie externa y en los poros.

3.3.4. Difracción de rayos X (XRD)

3.3.4.1. Fundamento teórico

El fenómeno de difracción consiste en la interferencia de las ondas reflejadas por los distintos elementos de una estructura ordenada cuando un haz luminoso incide con un ángulo θ sobre dicha estructura. La ley de Bragg [24] establece que, para que las ondas reflejadas estén en concordancia de fase y por tanto originen una interferencia constructiva, es necesario que la diferencia de camino recorrido de las dos reflexiones sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. Esta observación se traduce matemáticamente en la siguiente expresión:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3.3)$$

donde:

n: número entero (denominado orden de reflexión).

λ : longitud de onda del haz incidente.

d: distancia interplanar.

θ : ángulo formado entre el haz incidente y la muestra.

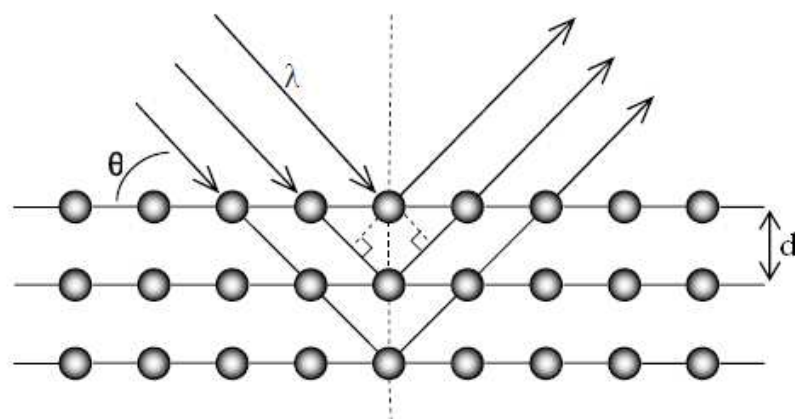


Figura 3.9. Ilustración esquemática de la difracción de rayos X producida por los diferentes planos atómicos de un cristal.

La técnica de difracción de rayos X se basa en que una gran parte de los sólidos están compuestos por sustancias cristalinas, con sus átomos formando redes cristalinas tridimensionales con distancias interatómicas del orden de la longitud de onda de la radiación X. Por tanto, estos cristales actúan como rejillas de difracción para rayos incidentes monocromáticos. Cada sustancia cristalina tiene determinados parámetros característicos, como la distancia ente planos atómicos, que dan lugar a un difractograma único, que permite su identificación. Por lo tanto, a partir de la ecuación de Bragg, para una λ conocida, variando θ , se pueden encontrar las distancias “d” características de la muestra (figura 3.9).

La orientación de los planos en una red se representa habitualmente por los índices de Miller, definidos por los recíprocos de las intersecciones de los planos con los ejes cristalográficos. Los índices de Miller se denominan h, k y l, y definen un conjunto de planos paralelos denominados planos hkl. La distancia entre los planos paralelos hkl se denomina d_{hkl} , y es función de los índices del plano y de las constantes de red (longitudes de ejes y ángulos entre ellos para la celda unidad). Las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina determinan el valor del ángulo de Bragg, cuya posición se considera como “huella de identidad” del sólido ordenado. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unidad (la celda repetida en el cristal) mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad [25]. Cada sustancia cristalina produce un difractograma único. En una mezcla de componentes cada sustancia producirá su difractograma independientemente de las otras y, por lo tanto, puede emplearse para la identificación de tales mezclas.

Para el análisis de catalizadores heterogéneos, dado que no suelen consistir en un único monocristal a nivel macroscópico sino en un conjunto de fases microcristalinas (policristal), se utiliza el método convencional de polvo (Debye-Scherrer) [26]. En éste el material a examinar se reduce a polvo fino y se coloca en un portamuestras de metacrilato, sobre el que se hace incidir un haz de rayos X monocromático. Cada partícula de polvo es un diminuto cristal, o colección de microcristales orientados con respecto al haz incidente. Si se considera una reflexión particular hkl , algunos cristales estarán orientados de manera que formen un correcto ángulo de Bragg (θ) para la reflexión, por lo que se producirá la difracción y aparecerá un pico.

El diagrama de difracción de una muestra policristalina está formado por la superposición de los máximos de difracción de cada uno de los microcristales presentes. Para su interpretación, suele resultar útil la comparación de la posición e intensidad relativa de los máximos de difracción con los patrones de difracción estándar catalogados en el *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). El cálculo de los parámetros de red para sistemas cúbicos, monoclinicos y romboédricos (los únicos tratados en la presente memoria) se realiza a partir de los máximos más intensos correspondientes a cada una de las fases empleando las siguientes relaciones:

- Sistema cúbico y romboédrico:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.4)$$

- Sistema monoclinico:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \cdot \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \cdot \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2 \cdot h \cdot l \cdot \cos\beta}{a \cdot c} \right) \quad (3.5)$$

donde:

h, k y l : índices de Miller del plano cuya distancia interplanar es d_{hkl} .

a, b y c : parámetros de red de la celdilla unidad en las tres direcciones del espacio.

β : ángulo formado por los parámetros a y c .

El tamaño medio de cristal de las fases cristalinas presentes en los catalizadores se puede calcular mediante la ecuación de Scherrer [27,28]:

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (3.6)$$

donde:

K: constante de proporcionalidad próxima a la unidad.

β : anchura a mitad de altura de uno de los máximos de difracción.

t: tamaño del cristal en la dirección perpendicular al plano difractante.

Para obtener β a partir de la anchura a mitad de altura de los máximos obtenidos en el difractograma (β_m), se sustrae la contribución al ensanchamiento debida al instrumento. Para ello se mide en las mismas condiciones la anchura a mitad de altura de uno de los máximos obtenidos para una muestra de referencia cuyo tamaño de partícula sea suficientemente grande. El valor de β se extrae de la ecuación:

$$\beta^2 = \beta_m^2 - \beta_s^2 \quad (3.7)$$

Cuando se compara el tamaño de cristal obtenido a partir de XRD con el obtenido mediante otras técnicas, hay que tener en cuenta que en XRD el diámetro obtenido está ponderado en volumen, lo que significa que las partículas de gran tamaño contribuyen en mayor medida a la media.

La ecuación de Scherrer muestra que la anchura a mitad de altura de un máximo (β) se relaciona con el tamaño efectivo del cristal (t). El desarrollo de esta expresión supone que el único factor que afecta al ensanchamiento de un pico de difracción es el tamaño del cristal que lo origina. Así, según dicha ecuación, los picos de difracción muy estrechos se corresponden a cristales grandes, mientras que los picos ensanchados se corresponden a cristales pequeños. Esto se debe a que los cristales pequeños presentan un número de planos paralelos disponibles insuficientes para conseguir una línea de difracción aguda, por lo que los picos aparecen más ensanchados.

Un estudio más detallado muestra que el ensanchamiento de los máximos de difracción viene determinado también, como ya se ha comentado, por factores instrumentales: desalineaciones del instrumento, fuente de rayos X no monocromática, etc.; otra fuente de ensanchamiento es el posible efecto de las

tensiones no homogéneas o microtensiones (proveniente del término inglés *microstrain*) [27]. Las distancias interatómicas en un cristal pequeño pueden presentar ligeras variaciones respecto a un cristal ideal tridimensional debido a las relajaciones en la red cristalina que se producen en la superficie del material o en la interfase con otras fases presentes. Este tipo de fenómenos, que producen un desplazamiento de los átomos de su posición ideal, se denominan microtensiones no uniformes y provocan un aumento o disminución de las distancias interplanares respecto a la ideal (d_0) en ese material (véase figura 3.10). Estas microtensiones no uniformes pueden variar de un grano a otro del material, viéndose afectadas cada una de las partículas por las microtensiones de las otras que se encuentran a su alrededor. Para un determinado agregado cristalino, se tienen zonas con diferentes valores de d_n en torno a un valor central d_0 , apareciendo por ello una serie de máximos de difracción próximos entre sí cuya envolvente es el máximo de difracción de mayor anchura que observamos experimentalmente.

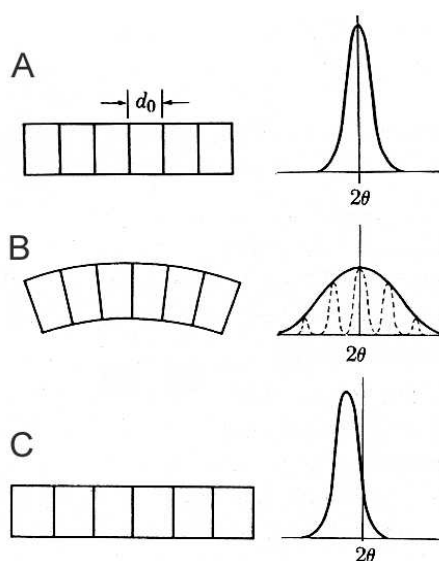


Figura 3.10. Posición y anchura de los máximos de difracción A) sin efectos de *strain*, B) *microstrain* y C) *macrostrain*.

Para separar las contribuciones al ensanchamiento producidas por el tamaño de partícula (ecuación de Scherrer) y por las microtensiones se puede utilizar una representación gráfica basada en la fórmula de Williamson-Hall [29]:

$$\beta_{\text{total}} = \beta_{\text{tamaño}} + \beta_{\text{strain}} = \frac{K \cdot \lambda}{t \cdot \cos \theta} + \frac{4 \cdot \sin \theta}{\cos \theta} \cdot \frac{\Delta d}{d} \quad (3.8)$$

siendo:

β_{total} : anchura a mitad de altura del máximo de difracción.

$\Delta d/d$: dispersión relativa del espaciado d .

La representación de $\beta_{\text{total}} \cdot \cos\theta$ frente a $4\sin\theta$ para los distintos máximos detectados permite obtener el tamaño de cristal (t) a partir de la ordenada en el origen y el valor de las microtensiones a partir de la pendiente.

En cualquier caso, se estima que para el tipo de cristales presentes en los *cermets* analizados en esta memoria, la contribución de los fenómenos de *strain* a la anchura de los picos es relativamente pequeña. Por ello, el análisis de tamaño de partícula a partir de datos XRD se realizó empleando simplemente la ecuación de Scherrer.

3.3.4.2. Metodología y equipo

Se empleó un difractómetro de policristal X'pert Pro PANalytical para la caracterización según la metodología convencional de polvo (Debye-Scherrer). El dispositivo está equipado con un detector X'celerator, rendijas automáticas en divergencia de haz incidente y *anti-scatter* de haz difractado, con un área constante de observación seleccionada de 14 mm y rendija fija *anti-scatter* de haz incidente, de 2°. Las medidas se realizan en reflexión, a 45 kV y 40 mA. Las muestras se barrieron en ángulos de 5 a 90° (intervalo 2θ), usando un paso de barrido de $0,02^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ y un tiempo de acumulación de 2 s. El equipo tiene acoplado un sistema informático de tratamiento de difractogramas (X'Pert Highscore Plus v. 2.2.1). La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de la posición e intensidad de las líneas de difracción con los patrones de datos del JCPDS.

3.3.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación.

3.3.5.1. Fundamento teórico

La espectroscopía Raman tiene su origen en los cambios en la polarizabilidad electrónica causada sobre un material por la luz ultravioleta, visible o del infrarrojo

cercano [30]. Si un sistema en fase condensada se irradia con luz monocromática de frecuencia ν , debido a la polarización electrónica inducida por la radiación incidente, ésta puede ser dispersada con la misma frecuencia ν (dispersión Rayleigh) pero también puede ceder o tomar energía de un cuanto vibracional de la muestra, de modo que aparece luz dispersada de frecuencia $\nu \pm \nu_i$ (dispersión Raman), donde ν_i representa la frecuencia vibracional (figura 3.11). La observación de este efecto constituye la base de la espectroscopía Raman [31]. Por sus particulares características, la espectroscopía Raman permite extraer información fundamentalmente de modos de baja frecuencia, siendo especialmente adecuada para el análisis de la estructura vibracional de moléculas o sólidos. En este sentido, hay que tener en cuenta que solamente las vibraciones que suponen una modificación de la polarizabilidad del sistema son activas en Raman. El estudio de dichas modificaciones que dan lugar a las bandas del espectro Raman proporciona una información muy valiosa sobre la simetría del material, resultando una técnica complementaria de gran importancia en el análisis estructural de los materiales [32].

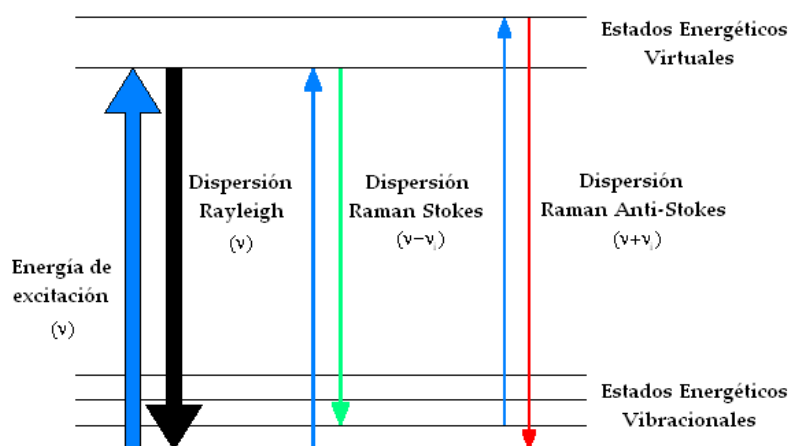


Figura 3.11. Diagrama de niveles de energía mostrando los estados implicados en la señal Raman.

Respecto a la química estructural, la simetría de las moléculas o cristales determina las posibles bandas activas en Raman y las frecuencias de las vibraciones de los enlaces se ven afectadas por cambios en la distancia de los enlaces. De este modo, la incorporación de dopantes, cambios de presión, temperatura u otros parámetros, darán lugar a modificaciones en las distancias de enlace, y a las polarizabilidades asociadas, que se verán reflejados en los espectros Raman. Por tanto, dentro del estudio de óxidos mixtos coprecipitados empleados en esta Tesis Doctoral la espectroscopía Raman juega un importante papel por su sensibilidad al cambio en las fases cristalinas y por la posible información que puede dar sobre vacantes de oxígeno u otros defectos en la red del óxido. Además, esta técnica se ha

mostrado como una herramienta muy útil para caracterizar distintos tipos de formaciones carbonosas, por lo que también se empleará para caracterizar los posibles depósitos formados sobre la superficie de los materiales anódicos tras su interacción con metano.

3.3.5.2. Metodología y equipo

Para este trabajo, los espectros Raman fueron obtenidos usando un equipo Renishaw Dispersive System 1000, con un detector refrigerado de detección de acoplamiento de carga (CCD, *Charge-coupled detection*) y un filtro holográfico Notch. Las muestras fueron excitadas con un rayo láser verde (531,4 nm) o rojo (632,8 nm), la resolución espectral fue de $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ y la adquisición de espectros se realizó mediante 5 acumulaciones con un tiempo total de adquisición entre 5-10 min.

3.3.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

3.3.6.1. Fundamento teórico

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se basa en el efecto fotoeléctrico (véase figura 3.12). Cuando una muestra se irradia con un haz de rayos X de alta energía ($h\nu$), se produce una emisión de electrones a partir de los niveles internos de los átomos de la muestra. Aquellos electrones cuya energía de ligadura (BE , *binding energy*) sea inferior a la energía contenida en los rayos X de excitación se emiten con un cierto valor de energía cinética que debe cumplir la ecuación del efecto fotoeléctrico:

$$E_c = h\nu - E_b - \phi \quad (3.9)$$

donde:

E_c : energía cinética del electrón emitido.

$h\nu$: energía de excitación.

E_b : energía de ligadura del electrón excitado.

ϕ : función trabajo del espectrómetro.

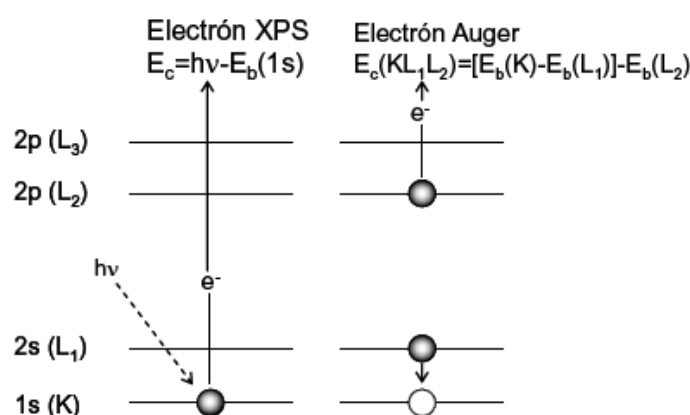


Figura 3.12. Esquema del efecto fotoeléctrico y posterior efecto Auger.

En un espectro XPS se representa la intensidad de flujo de electrones emitidos por la muestra en función de su energía cinética o, más frecuentemente (empleando la ecuación 3.9), frente a la energía de ligadura de los mismos.

Aunque un fotón de rayos X puede penetrar y excitar fotoelectrones hasta una profundidad de varios cientos de nanómetros, solamente los fotoelectrones procedentes de las capas más externas del material tienen oportunidad de escapar y de alcanzar el detector y, por tanto, de poder medirse. La mayoría de las determinaciones XPS de muestras sólidas generan información útil sólo hasta una profundidad de 2 nm desde la superficie del material. Esta particularidad resulta de gran importancia en el estudio de catalizadores heterogéneos, ya que las especies superficiales presentes en los catalizadores son, fundamentalmente, las que participan en los procesos catalíticos. Otro factor a tener en cuenta es que serán necesarias unas condiciones de alto vacío en todo el sistema para evitar la atenuación del haz de electrones como consecuencia de choques inelásticos.

Dado que las energías de ligadura son características de los niveles energéticos de átomos específicos, se puede llevar a cabo un análisis cualitativo de la composición elemental de la muestra a estudiar. Además, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una herramienta muy útil para conocer el estado de oxidación de los átomos de la superficie, y puede aportar información sobre el entorno químico de dichos átomos. Esto es posible porque las energías de ligadura de los electrones internos se ven afectadas por los electrones de valencia y, consecuentemente, por el entorno químico del átomo. Cuando se cambia la distribución atómica que rodea a un átomo sometido a la excitación, se altera el ambiente de carga local en ese sitio atómico. A su vez, tal cambio se refleja como

una variación en la energía de ligadura de todos los electrones de ese átomo en particular, lo que se denomina desplazamiento químico. Estos desplazamientos son característicos de las especies químicas implicadas y constituyen la base de la aplicación químico-analítica de la técnica XPS. En el sentido más simple, los desplazamientos de las líneas fotoelectrónicas en los espectros XPS reflejan el aumento de las energías de ligadura a medida que el estado de oxidación se hace más positivo.

Paralelamente al proceso XPS tiene lugar el efecto de relajación Auger (figura 3.12). Como consecuencia de la extracción de un electrón durante el proceso fotoelectrónico, el átomo original queda excitado. Un electrón de un nivel energético superior, L_1 , cae a la vacante generada en el orbital interno, K , provocando un exceso de energía que puede dar lugar a la emisión de un segundo electrón (electrón Auger). La energía cinética de dicho electrón se corresponde a la diferencia entre la energía liberada durante la relajación del ión excitado ($E_b(K) - E_b(L_1)$) y la energía necesaria para extraer el segundo electrón ($E_b(L_2)$). Por tanto, la energía cinética de los electrones Auger no depende de la energía de la fuente de excitación, sino únicamente de las diferencias de energía entre los niveles implicados, lo que permite diferenciar estos picos de los fotoelectrónicos.

Un problema específico del análisis de muestras aislantes es el efecto de carga como resultado de la emisión continua de electrones. Así, la muestra se carga positivamente de manera gradual y las energías de ligadura observadas se desplazan a valores más altos. Bajo la hipótesis de que el efecto de carga es homogéneo en toda la muestra, y por tanto, que todos los picos XPS deben de estar desplazados un mismo valor, el problema se resuelve típicamente con el uso de un patrón interno. Es habitual tomar como tal la energía de ligadura de los electrones $1s$ del carbono (284,9 eV) procedentes de los hidrocarburos ambientales adsorbidos, aunque también se pueden elegir otras referencias.

3.3.6.2. Metodología y equipo

El registro de espectros fue llevado a cabo con un espectrómetro Leybold-Heraeus equipado con un analizador hemisférico multicanal EA-200 (de Specs), a 120 W, 30 mA y con una fuente de rayos X $MgK\alpha$. Las muestras se compactan en pequeñas pastillas (4x4 mm²) y se introducen en la cámara de prevacío (o de tratamiento) donde son evacuadas a 473 K durante 2-3 horas hasta que se alcanza

una presión menor a $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Después de ser sometidas a diferentes tratamientos (a presiones relativamente bajas), se introducen en la cámara de análisis donde una bomba iónica mantiene una presión de $2 \cdot 10^{-9}$ mbar para la adquisición de los espectros.

3.3.7. Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)

3.3.7.1. Fundamento teórico

La técnica XAS se basa en la interacción de la materia con la radiación electromagnética en el intervalo de energía de los keV (rayos X), que produce la excitación o ionización de los átomos o iones del material, debido a la excitación de los electrones internos a estados por encima del nivel de Fermi. Específicamente, se basa en la modulación de la probabilidad de absorción de rayos X por parte del átomo, debido a su estado físico y químico. De este modo, los espectros que se obtienen son especialmente sensibles al estado de oxidación, coordinación química, distancias de enlace, números de coordinación y especies de átomos próximos al elemento seleccionado. Por tanto, proporciona un método práctico para la determinación de estados químicos y estructura atómica local de forma específica para dicho elemento. Sus aplicaciones abarcan muy diversos campos científicos, como pueden ser la biología, geología, investigaciones en catálisis, ciencia de los materiales, estudios de objetos arqueológicos y artísticos, etc. Además, es susceptible de ser aplicada simultáneamente junto con otras técnicas experimentales, así como ser usada para la obtención de medidas rápidas durante procesos químicos *in situ* o en condiciones extremas de presión y temperatura.

Cabe destacar que, aunque los fenómenos básicos son bien conocidos, es necesario un preciso tratamiento teórico, dentro del cual todavía existen áreas de investigación activas. Además, aunque se han realizado significativos progresos en las herramientas teóricas, la interpretación y análisis de los espectros no es siempre sencilla [33].

El fenómeno implicado en esta espectroscopía está relacionado con el hecho de que los rayos X son absorbidos por la materia a través del efecto fotoeléctrico. En este proceso, como ya se mencionó en la sección anterior, un fotón de rayos X es absorbido por un electrón que, al excitarse, salta a estados por encima del nivel de Fermi o incluso fuera del átomo en forma de onda electrónica que se aleja del mismo

(figura 3.13). Por tanto, para que este proceso tenga lugar la diferencia de energía entre el nivel excitado y el nivel de Fermi debe ser menor a la energía del rayo X incidente. Experimentalmente, se mide el coeficiente de absorción en función de la energía del fotón incidente y se observa un borde o salto de absorción a una energía igual a la de ligadura del nivel electrónico excitado. De nuevo, examinando un rango de energía concreto se puede tener información específica de un solo elemento de la muestra, lo que favorece la diversidad de aplicaciones de la técnica [33].

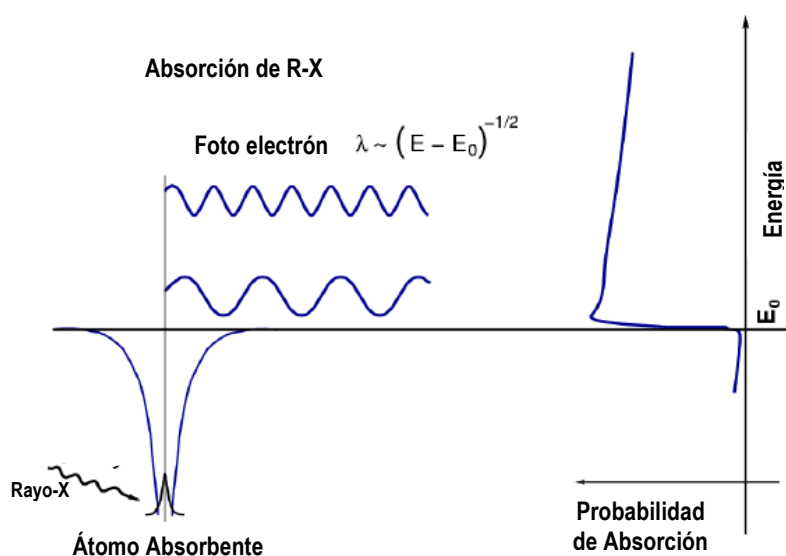


Figura 3.13. Proceso de absorción de rayos X a través del efecto fotoeléctrico.

De manera general, cuando la energía de los rayos X que inciden sobre la muestra coincide con la energía de enlace de un átomo en la misma, se produce la absorción de dichos rayos X, dando como resultado una disminución en la intensidad de los rayos X transmitidos a través de la muestra. De este modo, al hablar de absorción de rayos X, inicialmente se comprueban los parámetros relativos al coeficiente de absorción, μ , el cual da la probabilidad de que los rayos X sean absorbidos conforme a la ley de Beer, dada por la ecuación:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot t} \quad (3.10)$$

donde:

I_0 : intensidad de los rayos X incidentes.

t : espesor de la muestra.

I : intensidad transmitida a través de la muestra.

Por otro lado, μ se rige, en una primera aproximación, por la siguiente ecuación:

$$\mu = \frac{\rho \cdot Z^4}{A \cdot E^3} \quad (3.11)$$

siendo:

ρ : densidad del material.

Z : número atómico.

A : masa atómica.

E : energía del rayo X.

Esta fuerte dependencia con Z y E por parte de μ es una causa principal de que la absorción de rayos X posea gran número de aplicaciones. En concreto, la dependencia con Z produce en definitiva cambios espectrales según el elemento objeto de estudio [33].

Dentro de los espectros de absorción de rayos X se distinguen varias zonas espectrales (figura 3.14).

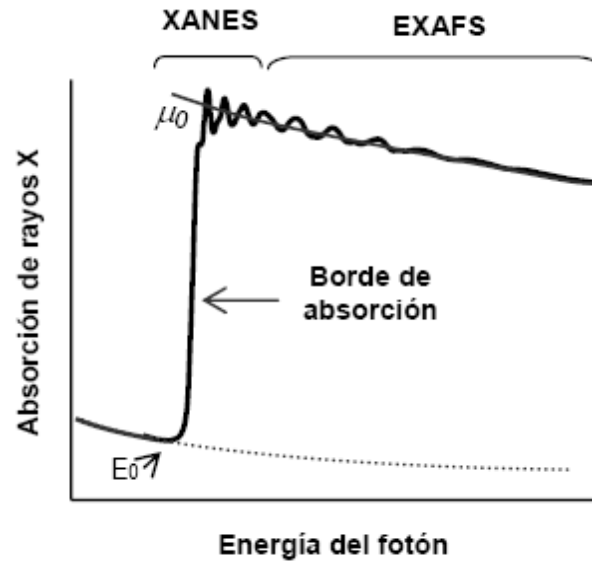


Figura 3.14. Ilustración de las diferentes regiones para un espectro de estructura fina de absorción de rayos.

La zona anterior al borde de absorción está dominada por una función decreciente correspondiente a las pérdidas inelásticas provenientes de ionizaciones de menor energía, la cual puede presentar ocasionalmente picos correspondientes a transiciones electrónicas entre niveles discretos (por debajo del continuo de energías

del electrón libre); por otro lado, la zona posterior al borde de absorción se divide en dos regiones:

- Región de estructura próxima al borde de absorción de rayos X (XANES), que se extiende desde el borde de absorción hasta 30-50 eV después de éste. Esta región está dominada por procesos de dispersión múltiple [33,34] y su análisis proporciona información electrónica y estructural del sistema ya que la posición del borde de absorción permite conocer el estado de oxidación promedio de un elemento en una muestra. En un espectro XANES se analizan, además, tanto la posición de las resonancias del continuo respecto al borde de absorción, que depende de factores electrónicos y geométricos, como su intensidad, que representa la densidad electrónica de estados desocupados en el estado final y que son distintas de la del estado inicial por estar modificada por la interacción electrón-hueco.
- Región extendida de estructura fina de absorción de rayos X (EXAFS), que abarca varios cientos de eV a partir del límite de la zona XANES (o hasta el siguiente borde de absorción). Permite la obtención de los números y distancias de coordinación promedio alrededor del átomo absorbente de la radiación. La región EXAFS está dominada por el proceso de dispersión simple ya que, debido a la alta energía cinética del electrón fotogenerado, disminuye la probabilidad de interacción con los átomos vecinos por lo que aumenta su camino libre medio [35].

En esta Tesis Doctoral, se han estudiado ambas regiones. La región XANES ha resultado de especial interés debido a la posibilidad de obtención de espectros bajo condiciones de operación (*in situ*) [33]. Esta metodología de análisis se ha empleado para analizar variaciones en el estado de oxidación de los elementos en función de la temperatura del tratamiento y la composición de la muestra. Mientras que el estudio de los espectros EXAFS se ha empleado fundamentalmente para analizar la posible formación de aleaciones entre los metales componentes de las muestras estudiadas.

3.3.7.2. Metodología y equipo

Los experimentos para el registro de los espectros, se realizaron en la línea española, SPline (BM-25), de la fuente de radiación sincrotrón del *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) de Grenoble (Francia). Se llevaron a cabo mediante el seguimiento de los bordes K del Cu, Ni y Fe y el borde LIII del Ce, usando como monocromador un doble cristal de Si(111), junto con un espejo de rechazo para minimizar el contenido armónico del haz. Los experimentos de transmisión se realizaron usando como detector dos cámaras de ionización con gas noble o N₂/O₂ y la escala de energía fue simultáneamente calibrada midiendo la señal de discos o láminas de referencia de Cu, Ni, Fe o CeO₂ puros, usando para la detección una tercera cámara de ionización.

Las muestras autosoportadas (pastillas delgadas de espesor calculado para que la absorbancia del rayo X sea del orden de 1,0-2,0) se sitúan en una celda (Specac) con atmósfera y temperatura controlada en la que es posible realizar tratamientos *in situ* y registrar los espectros en modo transmisión (figura 3.15). Las muestras fueron sometidas a un tratamiento previo de calcinación a 773 K en O₂ diluido (20% O₂/He) con un flujo de 20 mL·min⁻¹ y siguiendo una rampa de 5 K·min⁻¹ para limpiar la superficie de posibles moléculas adsorbidas en superficie (H₂O, CO₂, etc.) provenientes de su exposición al aire. Posteriormente, tras bajar la temperatura de la cámara de reacción hasta temperatura ambiente se introdujo la mezcla reactante: una corriente de CH₄ diluido (5% CH₄/He) con un flujo de 20 mL·min⁻¹, siguiendo una rampa de temperatura de 5 K·min⁻¹ hasta alcanzar la temperatura máxima permitida por el equipo, la cual en ningún momento superó los 973 K. Los espectros XANES se tomaron cada 100-150 K hasta alcanzar los 773 K, ya que no existía reacción y a partir de aquí cada 5-10 K.

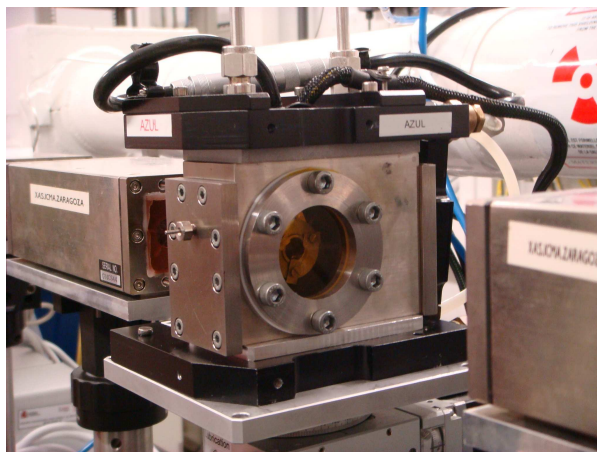


Figura 3.15. Imagen del reactor y las cámaras de ionización empleadas en los análisis XANES *in situ*.

Para el análisis de los espectros XANES se empleó un programa Fortran utilizando el análisis del factor de componente principal. Inicialmente, los espectros fueron normalizados por ajuste a una unidad de absorbancia de la contribución atómica después del borde de absorción y hasta 30 ó 50 eV dependiendo del elemento a analizar, desde el primer punto de inflexión de la referencia de Cu, Ni, Fe o Ce medidos simultáneamente con la muestra [36].

3.3.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía SEM proporciona información morfológica acerca de la superficie de los sólidos. El microscopio electrónico de barrido está equipado con un detector de rayos X, el cual permite hacer un análisis químico de la superficie de la muestra dando información útil de la distribución de los componentes químicos en la muestra.

3.3.8.1. Fundamento teórico

La microscopía SEM se basa en la incidencia de un haz de electrones acelerados sobre la superficie de la muestra, produciéndose fenómenos de *scattering* elástico e inelástico, que incluyen la emisión de electrones del sólido (en rango de energías 0-30 keV) y de radiación electromagnética (desde el infrarrojo hasta rayos X) [38]. Normalmente, se emplea un detector de electrones secundarios en la obtención de imágenes (SEM), y otro de rayos X, en el microanálisis por EDX. Los electrones secundarios se producen como consecuencia de sucesivos procesos de *scattering* de los electrones incidentes y tienen una baja energía (~50 eV) no característica de la muestra no siendo válidos para análisis químicos. Por su baja energía, proceden de regiones superficiales (unos pocos nm) dependiendo su emisión principalmente de la topografía de la muestra, y se utilizan para obtener imágenes con una gran resolución. En muestras planas también es importante el contraste Z por diferente número atómico y el contraste cristalográfico (*electron channeling pattern*).

Al proceder de excitaciones de niveles atómicos, la radiación de rayos X emitida es característica de cada elemento y, mediante el equipo EDX, es detectada por un monocristal de Si(Li) que genera pares electro-hueco en número proporcional a la energía de la radiación. Un detector de pulsos y un convertidor

analógico-digital procesa la señal eléctrica y genera un espectro de rayos X en un analizador multicanal. Aparecen una serie de picos que permiten la asignación a los elementos químicos correspondientes y, aplicando a las intensidades métodos numéricos que corrigen el efecto matriz, absorción de la muestra, número atómico y fluorescencia (método ZAF), se obtiene un análisis cuantitativo.

3.3.8.2. Metodología y equipo

El equipo utilizado fue un Hitachi S-2500, con un potencial acelerador de electrones entre 1 y 30 keV y un detector de electrones secundarios con una resolución teórica de 10 nm. En el análisis químico se empleó un detector RÖNTEC XFlash 3001 acoplado a un UHV-Si(Li) RÖNTEC para el análisis por energía dispersiva, con una ventana de elemento ligero de 8 μm de espesor que permite detectar todos los elementos con un número atómico superior al C. Además, incluye un software necesario para el procesamiento de espectros de EDX y la digitalización y tratamiento de imágenes QuanTax. La sensibilidad de la técnica es de 0,5% en los elementos químicos con $Z > 6$ en zonas de 1 μm y la precisión es del 5%. Para el análisis morfológico, los polvos de la muestra se sitúan en un portamuestras con una cinta de grafito.

3.3.9. Dilatometría

3.3.9.1. Fundamento teórico

Un dilatómetro mide la expansión y/o dilatación de una muestra en un rango de temperatura programada y en una atmósfera determinada. En la caracterización de posibles materiales para ánodos SOFC, estas medidas son de vital importancia ya que, como se ha comentado en el capítulo 1, todos los componentes de la celda deben presentar coeficientes de expansión térmica (TEC) similares.

La mayoría de los materiales se dilatan cuando se realiza una transformación isóbara al aumentar la temperatura, siempre que no haya ningún proceso de cambio de fase en dicha transformación. Generalmente, en el caso de sustancias sólidas, el calor que se introduce en el sistema para aumentar su temperatura hace aumentar la amplitud de vibración de los átomos que los constituyen, y con ello, la separación media entre ellos. Este efecto corresponde a una dilatación macroscópica.

3.3.9.2. Metodología y equipo

El dilatómetro utilizado fue un LINSEIS L75HS1550 con un controlador de temperatura Thyristor L70/2171, similar al de la figura 3.16, y una fuente de alimentación de 3,5 kV que presenta una precisión del 1%.



Figura 3.16. Dilatómetro LINSEIS L75HS1550.

El sistema de medida del dilatómetro se basa en un pistón de alúmina de 3 mm de diámetro que ejerce una presión constante sobre la muestra soportada por dos separadores de alúmina de 6 mm de diámetro y 2 mm de espesor, que se introducen para evitar la contaminación del pistón. El sistema se introduce en el interior de un horno tubular capaz de alcanzar 1823 K. Las variaciones de volumen de la muestra son registradas por un sensor que detecta las variaciones de presión haciendo que ésta no varíe a lo largo del experimento.

La expansión térmica de los materiales estudiados en esta Tesis Doctoral fue evaluada, en aire y en atmósfera reductora (*formingas* de 10% H₂/N₂), desde temperatura ambiente hasta 973 K o 1173 K con una rampa de calentamiento de 5 K·min⁻¹ y manteniendo la temperatura máxima alcanzada durante 1-2 horas a fin de evaluar la estabilidad térmica del material a dicha temperatura. Antes de realizar las medidas en atmósfera reductora, el sistema fue purgado con nitrógeno durante al menos una hora, posteriormente se alimentó con *formingas* en continuo empleando un caudal de 15 mL·min⁻¹.

Previo a la realización de estas medidas, es necesario registrar ensayos en ausencia de material, bajo el mismo perfil de temperaturas que se utilizará para estudiar los materiales, a fin de evaluar la expansión térmica del propio sistema de medida. Estos registros se utilizan como ficheros de corrección para las posteriores medidas y es necesario registrarlos repetidas veces hasta lograr una

reproducibilidad en, al menos, cuatro medidas consecutivas. Destacar que los ensayos en blanco deben hacerse con los separadores, antes mencionados, en su interior para que su expansión térmica sea considerada en los ficheros de corrección que se utilizan en la posterior evaluación de las medidas.

Para la realización de las medidas, las muestras fueron prensadas, bajo presión uniaxial de $2 \text{ t}\cdot\text{cm}^{-2}$, obteniendo pastillas de 10 mm de diámetro y 0,9 mm aproximadamente de espesor que fueron calcinadas durante 2 h a 1023 K ó 1223 K a una velocidad de calentamiento de $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Los coeficientes de expansión térmica lineal (TEC) se han calculado a partir de la pendiente, en la región lineal, de la función obtenida al representar la elongación relativa experimentada ($\Delta L/L_0$) frente a la temperatura.

3.3.10. Compatibilidad química

3.3.10.1. Fundamento teórico

Las pilas de combustible son sistemas en los que se encuentran en contacto los componentes que las conforman, i.e., ánodo-electrolito, cátodo-electrolito, etc. Las elevadas temperaturas de operación y al íntimo contacto entre las diferentes partes constituyentes, pueden dar lugar a la aparición de procesos de interdifusión o reactividad mutua entre éstos. Estos fenómenos afectan seriamente el funcionamiento de la pila, al existir la posibilidad de que se genere una fase mixta con propiedades perjudiciales para la operación del sistema. Con el objetivo de analizar la existencia de este tipo de procesos que afectan a la estabilidad de la pila, se ha realizado un estudio de la compatibilidad química de los *cermets* anódicos desarrollados en esta Tesis Doctoral, con respecto a los materiales típicamente empleados como electrolitos en las pilas SOFC: YSZ, LSGM y GDC.

3.3.10.2. Metodología y equipo

Se ha acondicionado un sistema que permite la realización de estos ensayos con un control ajustado de la temperatura, alimentación continua de hidrógeno y control de la humedad relativa del gas alimentado. Los materiales YSZ (Pi-Kem), LSGM ($\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) y GDC (con composición $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) empleados

son comerciales (Praxair). Previo a su uso, los polvos han sido molidos en un molino de bolas para su homogeneización.

En primer lugar, se han preparado mezclas ánodo-electrolito 1:1 en peso. Dichas mezclas se introdujeron en un reactor de cuarzo y fueron tratadas a 1023 K durante 50 horas, con hidrógeno humidificado (~3% H₂O), utilizando una rampa de calentamiento de 2 K·min⁻¹. Posteriormente, los materiales han sido analizados mediante XRD con el objetivo de observar posibles cambios de fase ocurridos durante el tratamiento reductor, así como interacciones entre los materiales estudiados que pudieran dar lugar a la formación de fases perjudiciales para el funcionamiento de la pila.

3.3.11. Conductividad eléctrica

La caracterización eléctrica de los materiales se llevó a cabo mediante la realización de medidas de conductividad en corriente continua por el método de 4 puntas.

3.3.11.1. Fundamento teórico

La conductividad eléctrica es la capacidad de un material para conducir una corriente eléctrica. Cuando se aplica una diferencia de potencial a ambos extremos de un material conductor, sus cargas móviles fluyen dando lugar a una corriente eléctrica. La conductividad σ se define como la relación entre la densidad de corriente J y la fuerza del campo eléctrico E aplicado:

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (3.12)$$

Por otra parte, los procesos de conducción, térmicamente activados, como función de la temperatura de trabajo, pueden expresarse a través de la ecuación empírica de Arrhenius:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.13)$$

donde:

σ_0 : factor pre-exponencial.

T: temperatura absoluta.

E_a : energía de activación del proceso.

K: constante de Boltzmann.

La ecuación (3.13) sugiere la representación de $\ln(\sigma \cdot T)$ vs. $1/T$ para el análisis de la conductividad en función de la temperatura, y para la obtención de la energía de activación del proceso.

3.3.11.2. Metodología y equipo

Para las medidas de conductividad en corriente continua (DC) se prepararon barras de 30x5x1,5 mm mediante prensado uniaxial de 3 t·cm⁻² durante 2 min, con los polvos previamente homogeneizados. A los extremos de dichas barras, como se muestra en la figura 3.17, se pegaron con pasta de oro 2 mallas del mismo material precioso para asegurar el contacto eléctrico en toda la superficie. Esta disposición obligará a la corriente a fluir por la totalidad del volumen de la muestra y no exclusivamente por la superficie. Posteriormente, estas mallas se conectaron a sendos hilos de Pt por los que se aplicó la corriente continua y, en posiciones equidistantes, se colocaron otros dos contactos de Pt en los que se realizó la medida del voltaje.

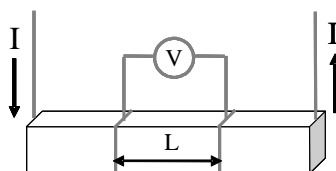


Figura 3.17. Esquema de la configuración empleada para las medidas de conductividad.

Para la realización de las medidas, la muestra se introdujo en una celda electroquímica bajo corriente humidificada de *formingas*. La presión parcial de oxígeno se midió utilizando un sensor de YSZ situado en el interior de la celda. La corriente fue aplicada desde los extremos, estabilizada entre 0,01 y 0,1 A, empleando una fuente Agilent-34401A, midiéndose la caída de potencial entre los electrodos potenciométricos, con un multímetro Fluke 867B. La celda se calentó a 1023 K con una velocidad de calentamiento de 5 K·min⁻¹. Las medidas se realizaron entre 723 K y 1023 K, a intervalos de 50 K.

La conductividad (σ) fue calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{A} \quad (3.14)$$

donde:

L: distancia entre los electrodos potenciométricos.

A: área de la sección cruzada del material perpendicular al flujo de la corriente.

R: resistencia del material.

3.4. Técnicas empleadas para las medidas de actividad catalítica/redox

3.4.1. Espectrometría de masas (MS)

La espectrometría de masas es una técnica micro-analítica usada para identificar compuestos desconocidos, para cuantificar compuestos conocidos, y para elucidar la estructura y propiedades químicas de moléculas. La detección de compuestos puede llevarse a cabo con cantidades realmente pequeñas de muestra, del orden de 10^{-12} mol. En todos los casos, alguna forma de energía es transferida a las moléculas a analizar para producir la ionización de las mismas. En la técnica clásica de impacto electrónico (EI), algunas de las moléculas ionizadas del analito se rompen en una variedad de fragmentos ionizados, el patrón de fragmentación resultante así como los iones residuales constituyen el espectro de masas. En principio, el espectro de masas de cada compuesto es único y puede ser usado como “huella química” para caracterizar el analito.

3.4.1.1. Fundamento teórico

El fundamento de la espectrometría de masas se basa en la acción de dos campos, eléctrico y magnético, sobre iones cargados, con objeto de separar estos iones de acuerdo a su relación de masa a carga, (m/e) [39], para su detección. De este modo, el proceso de la espectrometría de masas, en su configuración más clásica, comprende básicamente cuatro etapas:

1. Ionización de la muestra. Se consigue por bombardeo con electrones, según el proceso:



2. Aceleración de los iones por un campo eléctrico. Una fracción significativa de los iones formados producen, por acción del campo, un flujo de iones generalmente positivos y de carga única. La velocidad que adquieren viene regida por la ecuación 3.15:

$$v = \left(\frac{2 \cdot e \cdot V}{m} \right)^{1/2} \quad (3.15)$$

donde:

V: potencial aplicado.

e: carga del electrón.

m: masa del ión.

3. Los iones acelerados se someten a la acción de un campo magnético (H), el cual actúa sobre éstos haciendo que describan una trayectoria circular de radio, r, alrededor de este campo, desarrollando una fuerza centrífuga de igual magnitud a la fuerza de atracción del campo magnético (H·e·v). Así, el radio viene dado por la ecuación 3.16:

$$r = \left(\frac{2 \cdot V \cdot m}{H^2 \cdot e} \right)^{1/2} \quad (3.16)$$

A partir de la ecuación anterior se puede calcular la dispersión de los iones según su relación masa/carga a través de la ecuación 3.17:

$$\frac{m}{e} = \frac{H^2 \cdot r^2}{2 \cdot V} \quad (3.17)$$

Dado que la mayoría de los iones formados en la segunda etapa tienen una sola carga y que el resto de parámetros se mantienen constantes, la relación m/e suele ser la masa del ión. La utilidad analítica de un espectrómetro de masas depende de la resolución del instrumento o capacidad del mismo para separar dos partículas de diferente masa.

4. Por último, la detección de los iones y producción de la correspondiente señal eléctrica se transmite al ordenador al que está conectado el espectrómetro de masas, recogiendo las distintas señales y dando lugar a los espectrogramas [39].

En este trabajo se empleó un espectrómetro de masas cuadrupolar, que no requiere un campo magnético para la separación de iones. En la figura 3.18 se representa de forma esquemática el funcionamiento de un espectrómetro de masas de este tipo. El análisis de las masas se lleva a cabo aplicando un campo eléctrico en el orden de la radio frecuencia, estabilizado entre cuatro electrodos que poseen una sección circular o hiperbólica y están conectados eléctricamente de forma opuesta, dos a dos. De este modo, los iones pasan a la formación cuadrupolar a través de una apertura circular, viajando a una velocidad constante en el eje z de dicha formación,

y generándose oscilaciones en los iones a una determinada distancia del cuadrupolo que presenta una relación directa con el valor de m/e [39].

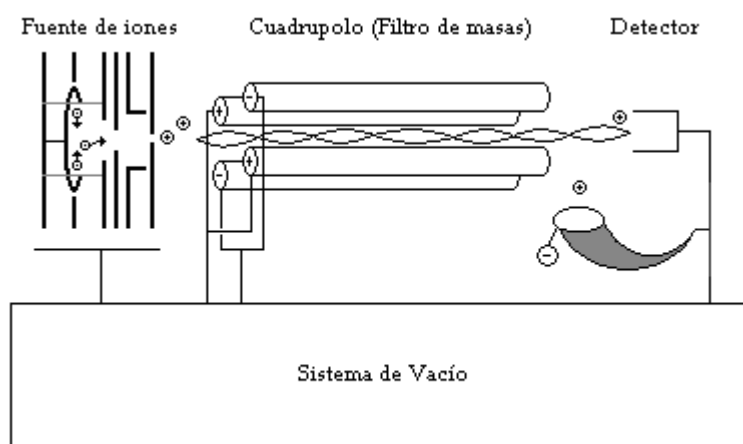


Figura 3.18. Esquema del funcionamiento y componentes más importantes de un espectrómetro de masas cuadrupolo.

3.4.1.2. Metodología y equipo

En la presente memoria se usó un espectrómetro de masas cuadrupolo para el análisis de los gases de salida del reactor con que se estudiaban los materiales para ánodos de pilas de combustible. El equipo empleado fue un espectrómetro Pfeiffer Vacuum modelo OmniStar™, específico para la determinación tanto cualitativa como cuantitativa de mezclas gaseosas, similar al que se muestra en la figura 3.19.



Figura 3.19. Espectrómetro de masas Pfeiffer Vacuum Omnistar™.

3.4.2. Análisis a temperatura programada (TP)

3.4.2.1. Ensayos de reducción a temperatura programada (TPR)

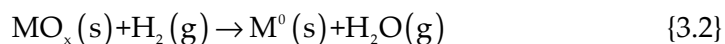
3.4.2.1.1. Fundamento teórico

La reducción a temperatura programada es una técnica de caracterización ampliamente utilizada para analizar, cualitativa y cuantitativamente, las especies reducibles presentes en un catalizador, en base a la temperatura a la cual ocurre su reducción y la intensidad de los picos correspondientes [40]. La técnica permite obtener un perfil de la reducibilidad del catalizador en función de la presencia de distintos óxidos metálicos y/o cerámicos en la muestra. Dicho perfil proporciona una información muy útil a la hora de estudiar parámetros relacionados con la preparación de los catalizadores, como la temperatura de pretratamiento, especialmente cuando la fase activa es de tipo metálico en sistemas que tras la calcinación se encuentran en estado oxidado; y por tanto, se requiere un paso de activación del sistema previo a su uso en reacción.

3.4.2.1.2. Metodología y equipo

El procedimiento experimental general consiste en pesar la muestra, realizar un pretratamiento para retirar posibles moléculas adsorbidas en superficie y preoxidar el sistema; posteriormente, se pone la muestra en contacto con el flujo de gas de análisis a temperatura ambiente. Una vez estabilizado el sistema, la temperatura de la muestra se incrementa linealmente con el tiempo bajo la mezcla reactiva y se registra el consumo de gas reductor y/o la producción del producto resultante de su oxidación. La posición en el eje de abscisas, que indicará la temperatura de los distintos picos de reducción en el perfil obtenido, ayuda a identificar las especies reducidas, que a su vez dependerá del grado de interacción de las mismas con otras especies presentes. Por otro lado, el área bajo la curva proporciona una cuantificación del consumo/producción durante la reacción.

El gas reductor comúnmente más usado es el H₂ diluido en un gas inerte (Ar, He), aunque pueden utilizarse otros gases reductores. La reacción entre óxidos metálicos, MO_x y H₂ para formar metales M⁰ y vapor de agua, puede representarse con la ecuación:



CH₄-TPR

En base a la aplicación propuesta para estos sistemas como ánodos SOFC en los cuales se pretende que permitan la oxidación electrocatalítica directa de hidrocarburos, se han realizado experimentos de actividad redox frente a metano seco en ausencia de compuestos oxidantes o de reformado (H₂O, CO₂, O₂).

Los objetivos que se persiguen con este tipo de experimentos son dos:

- Determinación de la actividad del oxígeno de las muestras frente a la interacción con metano.
- Análisis de las posibles reacciones que acontecen en los sistemas objeto de estudio al someterlos a dicha interacción.

Una ventaja añadida de este tipo de ensayos es que permitirán, al emplear el mismo reactivo que se plantea alimentar a la celda, conocer de un modo orientativo durante la primera fase del experimento, en la cual no existe defecto de oxígeno, el posible comportamiento del catalizador bajo condiciones de reacción. Este aspecto otorga una destacable importancia a estos experimentos ya que darán información tanto del comportamiento redox como de la actividad catalítica.

El empleo de CH₄ como agente reductor provocará la aparición de un amplio abanico de reacciones químicas derivadas de la totalidad de interacciones posibles entre reactivos y productos. Seguidamente se exponen las reacciones que *a priori* cabría esperar durante este tipo de experimentos:

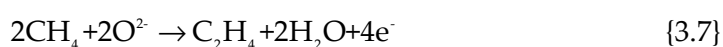
- Oxidación completa [41]:



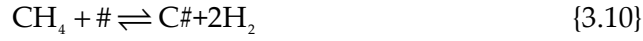
- Oxidación parcial [42]:



- Acoplamiento oxidativo de CH₄ para producir etano o etileno [42]:

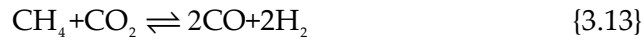
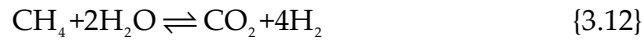


- Reacciones ligadas a la descomposición del CH₄ sobre la superficie del Cu, Ni, Fe y óxidos de cerio [41,42,43]:



Además de las reacciones anteriores, al propagarse la oxidación, pueden obtenerse como productos CO, H₂, CO₂ y H₂O, según las reacciones {3.3}-{3.5}, que, al combinarse entre ellos y/o con el reactivo, pueden dar lugar a diversas reacciones:

- Reformado de CH₄ con vapor de agua o CO₂ [44]:



- Reacciones de metanación [45]:



- Reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS):



- Reacción de Boudouard:



- Oxidación de CO:



- Reducción de CO con H₂ [42]:



- Formación de agua:



Los protocolos experimentales específicos seguidos para los ensayos de esta Tesis Doctoral fueron:

- CH₄-TPR sobre los *cermets* preoxidados:
 - Pretratamiento: 5% v/v O₂/He, rampa de 10 K·min⁻¹ hasta 773 K, mantener durante 30 min.
 - Reacción: 5% v/v CH₄/He, rampa de 10 K·min⁻¹ hasta 1173 K, mantener durante 2 h.
- CH₄-TPR sobre los *cermets* prerreducidos: desde un punto de vista práctico, bajo condiciones de reacción los *cermets* se encontrarán parcialmente reducidos (principalmente la fase metálica). Con el fin de examinar el comportamiento de los sistemas bajo condiciones de reacción, se realizará un pretratamiento de activación de los sistemas mediante reducción, previo al análisis mediante CH₄-TPR.
 - Pretratamiento: 10% v/v H₂/He, rampa de 10 K·min⁻¹ hasta 773 K, mantener durante 90 min.
 - Reacción: 5% v/v CH₄/He, rampa de 10 K·min⁻¹ hasta 1173 K, mantener durante 2 h.

Para llevar a cabo dichos ensayos se emplea un reactor cilíndrico de cuarzo de 6 mm de diámetro interno, en el que se introducen 0,5 g de muestra tamizada con tamaños de partícula entre 125-250 μm mezclada con 1 g de SiC, para obtener una relación de altura/diámetro (en el reactor) mayor de 2, favoreciéndose, además, el flujo ideal y evitando gradientes de temperatura dentro del lecho. Se empleó una relación caudal/masa de 300 mL·min⁻¹·g⁻¹. La introducción de gases se llevó cabo mediante controladores de flujo y el control de la temperatura del horno tubular se realizó mediante un controlador de temperatura TC-30. En la figura 3.20 se muestra un esquema del sistema empleado para estos ensayos, los cuales han sido realizados en condiciones similares a las expuestas en la bibliografía científica para experimentos de este tipo [46]:

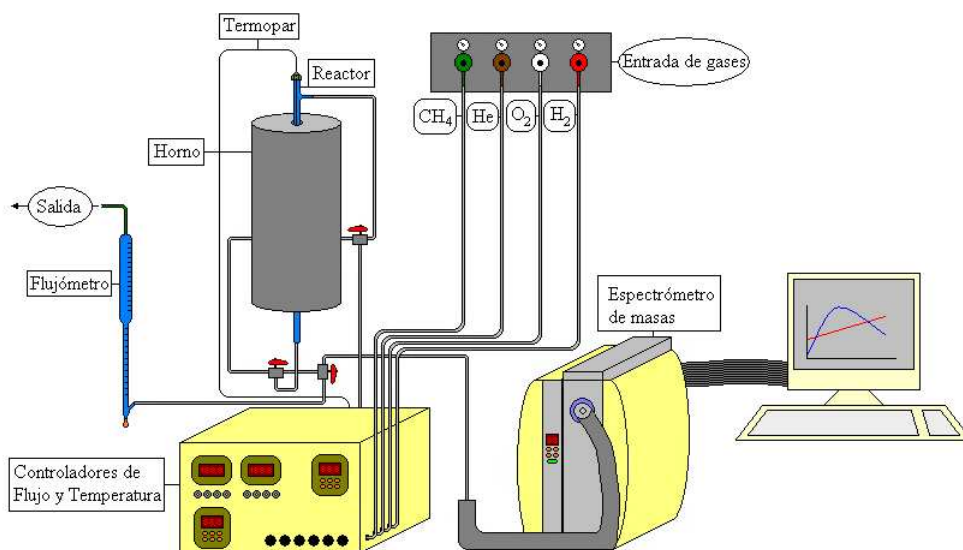


Figura 3.20. Esquema del sistema de reacción empleado para los ensayos TPR y análisis de los gases mediante espectrometría de masas.

Como se observa en la figura 3.20 el estudio de la reactividad se realiza mediante el análisis de los gases de salida procedentes del reactor en el anteriormente mencionado espectrómetro de masas, enfocando el consiguiente escrutinio de los resultados al aislamiento de los procesos intervinientes durante dicha interacción.

Los resultados se presentarán según se muestra en la figura 3.21:

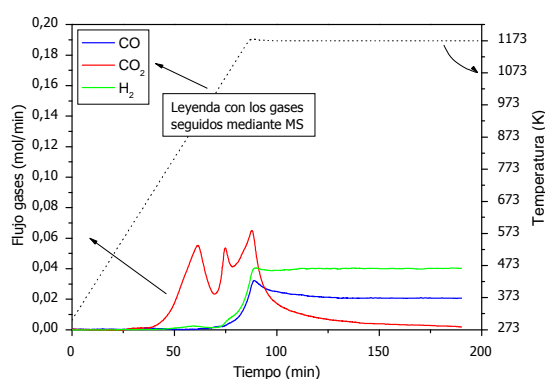


Figura 3.21. Representación gráfica ilustrativa de los resultados de los ensayos TPR.

Es decir, el sistema de representación constará de dos ejes de ordenadas y uno de abscisas. De este modo se podrán representar simultáneamente la evolución de las diferentes especies a la salida del reactor con respecto al tiempo y la temperatura.

H₂-TPR

Con el objetivo de conocer la temperatura necesaria para la activación de los catalizadores, en el sentido de obtener sistemas en los que los metales de transición empleados se encuentren reducidos, y caracterizar los sistemas en base a su reducibilidad en H₂ se realizaron estudios de reducibilidad en corriente de hidrógeno.

- H₂-TPR sobre los *cermets* oxidados:
 - Pretratamiento: 21% v/v O₂/He, rampa de 10 K·min⁻¹ hasta 773 K, mantener durante 30 min.
 - Reacción: 10% v/v H₂/Ar, rampa de 10 K·min⁻¹ hasta 1273 K.

Para estos análisis se utilizó un equipo Micromeritics, modelo TPD/TPR 2900. La muestra (entre 30 y 50 mg) se colocó en un reactor de cuarzo en forma de “U”. Previamente al análisis, la muestra se calcinó en O₂ a 773 K durante 30 min. Posteriormente se enfrió hasta 298 K y se expuso al gas de reducción (40 mL·min⁻¹ al 10% vol. de H₂/Ar) hasta 1273 K. El consumo de hidrógeno se registró con un detector de conductividad térmica (TCD). A la salida del reactor de cuarzo se colocó una trampa fría para retener el agua y otros gases condensables formados durante el análisis. El refrigerante empleado en la trampa fría fue 2-propanol que se enfrió hasta su temperatura de fusión (~200 K) mediante mezclado con nitrógeno líquido (77 K). Para el estudio de los óxidos de referencia (CuO, NiO, α -Fe₂O₃ y CeO₂) se emplearon patrones comerciales.

3.4.2.2. Ensayos de oxidación a temperatura programada (TPO)

Tras someter a los materiales a los experimentos CH₄-TPR, debido a algunas de las reacciones descritas con anterioridad, se depositarán residuos carbonosos sobre la superficie del material. Con el fin de analizar éstos, se llevaron a cabo ensayos TPO inmediatamente después de los respectivos ensayos TPR.

3.4.2.2.1. Fundamento teórico

La oxidación a temperatura programada es una técnica que emplea oxígeno diluido para oxidar un material sólido (una fase reducida, o metales soportados o especies carbonosas depositadas durante el transcurso de ciertas reacciones) en

función de la temperatura. Para el propósito requerido, el seguimiento de la evolución del consumo de gas reactivo no será satisfactorio, debido a la imposibilidad de separar las contribuciones correspondientes a las especies superficiales depositadas susceptibles de ser oxidadas, de las atribuibles a los componentes reducidos del propio catalizador. Por esta razón, para el análisis de las posibles especies carbonosas generadas sobre la superficie de los *cermets* se realizará el seguimiento de la evolución de CO₂. El estudio de dichos perfiles aporta información muy relevante relacionada con la naturaleza de los residuos carbonosos generados y su interacción con el catalizador.

3.4.2.2.2. Metodología y equipo

El tratamiento térmico con O₂ produce la gasificación del coque formando CO₂ e incluso en algunos casos CO. La posterior correlación de la cantidad de CO₂ (y/o CO) con respecto a la temperatura permite caracterizar los depósitos carbonosos formados. El equipo empleado será el mismo descrito en la sección anterior.

- TPO sobre los *cermets* reducidos tras CH₄-TPR:
 - Condiciones del ensayo TPO: 5% v/v O₂/He, rampa de 10 K·min⁻¹ hasta 1273 K, mantener durante 2 h.

Se han realizado, a su vez, el análisis TPO de los *cermets* bimetálicos sometidos a los ensayos CH₄-TPR/XANES/MS. Como estos sistemas han sido expuestos a la atmósfera tras dicho ensayo, es posible que se haya producido la carbonatación e hidratación de la superficie de los mismos. Para evitar posibles interferencias a la hora de estudiar la naturaleza de los depósitos carbonosos mediante esta técnica, se ha realizado un ensayo TPO con oxígeno marcado (¹⁸O₂), con el fin de poder diferenciar el CO₂ procedente de la gasificación de las especies carbonosas (m/e = 36), del generado por desorción de carbonatos (m/e = 32).

- TPO sobre los *cermets* reducidos tras CH₄-TPR/XANES/MS:
 - Condiciones del ensayo TPO: P_{¹⁸O₂} = 60-75 torr, rampa de 10 K·min⁻¹ hasta 973 K.

3.4.2.3. Ensayos de intercambio isotópico a temperatura programada (TPIE)

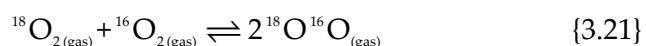
El intercambio isotópico es una técnica empleada para estudiar fenómenos de movilidad superficial o *bulk* de especies activas. Los ensayos TPIE con oxígeno permitirán conocer la temperatura a la cual el óxido intercambia oxígeno y diferenciar entre los posibles orígenes, superficie o *bulk*, de dicha especie.

3.4.2.3.1. Fundamento teórico

Los fenómenos de movilidad de especies activas desempeñan un rol importante en la catálisis, y no sólo en procesos catalíticos propiamente dichos sino también durante la activación o regeneración de catalizadores. Dentro de los múltiples procesos a analizar, aquellos que involucran la movilidad de oxígeno e hidrógeno en posiciones superficiales han suscitado mayor interés debido al papel desempeñado por éstos como especies activas en pasos elementales que tienen lugar durante la catálisis metálica. En términos generales, la manera de abordar este tipo de estudios, empleando similar metodología, incluye dos experimentos distintos: uno de ellos a temperatura constante denominado intercambio isotópico isotérmico (ISIE); el segundo, variando (generalmente aumentando) la temperatura, conocido como intercambio isotópico a temperatura programada (TPIE). El primero de ellos permitirá, bajo ciertas condiciones, la deducción del coeficiente de difusión *bulk* y superficial [47]. El segundo permitirá determinar el intervalo de temperatura en que se produce el intercambio, la velocidad del mismo, el tipo de mecanismo involucrado en cada óxido e incluso el número átomos de oxígeno intercambiados [48].

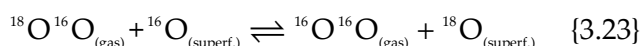
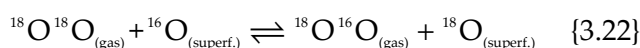
De acuerdo con Boreskov [49,50] y Novakova [51,52] en los procesos de intercambio isotópico con oxígeno existen tres tipos de reacciones que pueden ocurrir en la superficie de los óxidos:

- El homointercambio (o equilibrado isotópico), que ocurre sin participación apreciable de los oxígenos del óxido. Puede expresarse según la siguiente ecuación:



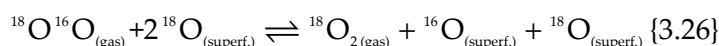
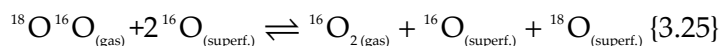
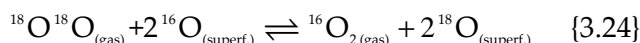
Esta reacción ocurre de acuerdo a un mecanismo de adsorción-desorción. La tasa de intercambio de especies de oxígeno superficial pertenecientes al óxido es despreciable. Se caracteriza por mostrar una fracción de oxígeno isotópico en la fase gas estable.

- El heterointercambio simple, que ocurre con la participación de un único oxígeno procedente del óxido en cada paso. Este proceso se expresa mediante las ecuaciones 3.22 y 3.23:



Durante este intercambio en la superficie del óxido, se ha observado la formación de un intermedio superficial triatómico (O_3)_{ads} [53-55].

- El heterointercambio múltiple, en el que se ven involucrados dos átomos de oxígeno del óxido en cada paso. Las ecuaciones que expresan este comportamiento son:



Existen 2 tipos de mecanismos que explican este intercambio múltiple en las superficies de los óxidos: el intercambio isotópico y el denominado “intercambio de lugar”. Mientras que el primero ocurre a través de un mecanismo asociativo con un intermedio superficial (O_4)_{ads} [55,56], el último no implica la rotura de un enlace O-O, sino que simplemente se debe a un desplazamiento de una molécula preadsorbida por una molécula en la fase gas [55,57].

En cualquiera de los casos en los que ocurra heterointercambio, éste estará caracterizado por el aumento de la fracción de $^{16}\text{O}_2$ en la fase gas, considerando que el óxido inicial tiene la inmensa mayoría de su oxígeno en esa forma isotópica (abundancia natural del $^{16}\text{O}_2$ de 99,76%).

En la figura 3.22 se muestra un esquema de los diferentes procesos que ocurren durante los ensayos TPIE.

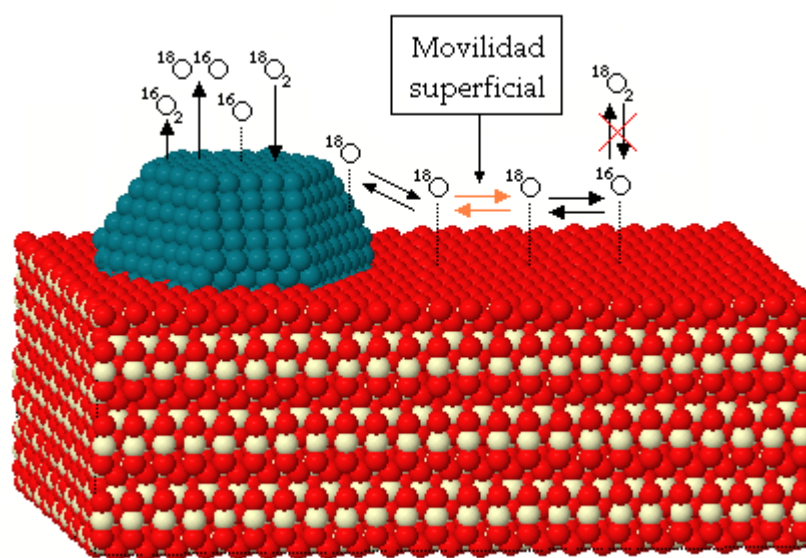


Figura 3.22. Procesos que pueden ocurrir durante los ensayos $^{18}\text{O}_2$ -TPIE.

3.4.2.3.2. Metodología y equipo

Los experimentos de intercambio isotópico se llevaron a cabo en un microrreactor conectado a un espectrómetro de masas. Con este equipo se realizó el seguimiento de las masas 32 ($^{16}\text{O}^{16}\text{O}$), 34 ($^{18}\text{O}^{16}\text{O}$), 36 ($^{18}\text{O}^{18}\text{O}$), isotopómeros del O_2 , y la 28 (N_2) (para detectar posibles fugas), tomando una medida cada 10 s. La presión total en el reactor en los experimentos estuvo comprendida entre 39 y 46 mbar. Bajo estas condiciones, el sistema de vacío crea un descenso de presión despreciable en el microrreactor. La muestra (aproximadamente 20 mg para los óxidos cerámicos de referencia y 10 mg para los *cermets* bimetálicos) se colocó en un reactor de cuarzo en forma de “U”, capaz de soportar temperaturas hasta 1373 K. Previamente al análisis, se sometió a las muestras a un tratamiento para eliminar posibles impurezas (carbonatos y agua adsorbida) de su superficie. Éste consistió en una calcinación en oxígeno puro ($^{16}\text{O}_2$) a 773 K durante 30 min. Durante este tratamiento, una vez alcanzada los 773 K, se renovó el oxígeno para retirar las especies desorbidas de la muestra del medio. Posteriormente, se enfrió hasta 298 K y se procedió a cargar la cantidad antes indicada de $^{18}\text{O}_2$ en el reactor. A continuación, se aumentó la temperatura desde 298 hasta 973 K a una velocidad de calentamiento de $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Se recogió la variación en las señales de los isotopómeros de oxígeno: P_{36} , P_{34} y P_{32} . La presión total permaneció durante todo el experimento prácticamente constante.

La representación de las presiones parciales de los isotopómeros con respecto a la temperatura permitirá obtener una gráfica como la que se muestra en la figura 3.23:

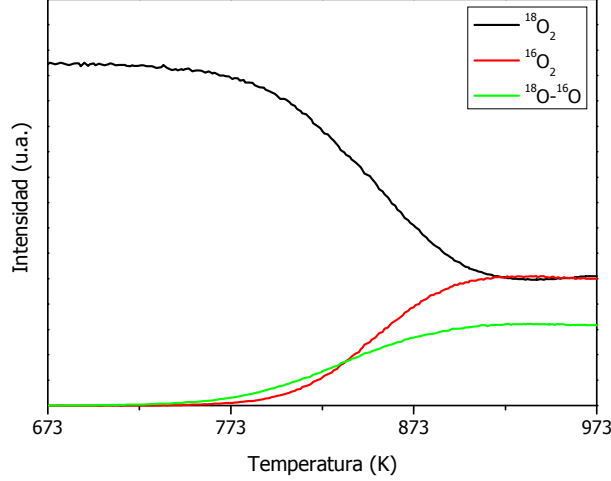


Figura 3.23. Representación gráfica de los isotopómeros de oxígeno en los experimentos TPIE.

Tras su análisis, se obtendrán datos sobre el mecanismo de intercambio e incluso, comparando las pendientes de los diferentes tramos observados en la gráfica, información sobre el origen de las especies extraídas.

A su vez, de los valores de presión parcial obtenidos se puede definir la fracción de oxígeno atómico 18 en la fase gas en cada momento, α_g^t , como:

$$\alpha_g^t = \frac{\frac{1}{2} \times P_{34}^t + P_{36}^t}{P_{36}^t + P_{34}^t + P_{32}^t} \quad (3.18)$$

La tasa de intercambio, R_e , es igual a la velocidad de desaparición de ^{18}O de la fase gas. De este modo es posible determinar R_e con la siguiente ecuación:

$$R_e = -N_g \times \frac{d\alpha_g^t}{dt} = N_s \times \frac{d\alpha_s^t}{dt} \quad (3.19)$$

donde:

N_g : número total de átomos de oxígeno en la fase gas.

N_s : número de átomos de oxígeno intercambiables en la superficie de la muestra.

Así, R_e (en átomos·m⁻²·t⁻¹) puede deducirse de la ecuación:

$$R_e = \frac{N_A \times P_T}{S \times R} \times \left(\frac{V_r}{T_r} + \frac{V_c}{T_c} \right) \times \frac{d\alpha_g^t}{dt} \quad (3.20)$$

en la cual N_A es el número de Avogadro, P_T es la presión total, S es el área BET del sólido (m²), R la constante de los gases, V_r y V_c son, respectivamente, los volúmenes de la zona caliente y la zona fría del reactor, T_r y T_c sus respectivas temperaturas.

3.5. Técnicas empleadas para la caracterización electroquímica *in situ*

Las técnicas descritas a continuación se han empleado para evaluar el comportamiento de los cermetes bimetálicos una vez conformada la monocelda.

Las 3 variables fundamentales de todo experimento electroquímico son: voltaje (V), corriente (I) y tiempo (t). Debido a la fuerte relación entre la corriente y el voltaje en una pila de combustible, no pueden medirse independientemente ambas variables al mismo tiempo. Por esta razón, sólo existen dos tipos de técnicas de caracterización electroquímica:

- Potenciostáticas: se controla el voltaje del sistema y se mide la corriente resultante. Estas técnicas no son necesariamente estáticas, sino que el voltaje puede variar con el tiempo.
- Galvanostáticas: se controla la corriente y se mide el voltaje de salida. Al igual que ocurría en el caso anterior, estas técnicas pueden ser estáticas o dinámicas.

Ambos tipos de técnicas pueden aplicarse a las pilas de combustibles. Un ejemplo del tipo de medidas que se pueden realizar con estas técnicas son las curvas I-V.

Aunque las técnicas estáticas permiten conocer información valiosa de las pilas de combustible en condiciones de estado estacionario, son las técnicas dinámicas las que realmente proporcionan información de la diferente contribución de cada uno de los componentes al funcionamiento de la pila. Un ejemplo típico de este tipo de técnicas dinámicas es la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), que se describirá más adelante.

3.5.1. Medida de la curva I-V

3.5.1.1. Fundamento teórico

La curva I-V muestra el voltaje de salida de una pila de combustible cuando se aplica una intensidad de corriente determinada. La curva I-V de una pila de combustible describe cuantitativamente el funcionamiento global de ésta. Suele

medirse con un potenciostato/galvanostato. Este sistema demanda una densidad de corriente fija de la pila y mide el correspondiente voltaje resultante.

3.5.1.2. Metodología y equipo

Las medidas de caracterización electroquímica se realizaron utilizando un equipo Autolab (PGSTAT 30 con módulo FRA2) de Eco Chemie. Las curvas características de intensidad-voltaje de la celda se midieron mediante voltametría de barrido lineal a una velocidad de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.5.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

3.5.2.1. Fundamento teórico

La espectroscopía de impedancia es una técnica muy utilizada en la caracterización de materiales con aplicaciones electroquímicas [57,58]. De toda la información que se puede obtener, cabría destacar la relativa al transporte de masa, a la velocidad de las reacciones electroquímicas, a la cinética de corrosión, a las propiedades dieléctricas y al estudio de efectos microestructurales y de composición.

Los espectros de impedancia reflejan el comportamiento global del material y a veces es difícil separar los diferentes procesos presentes. Los resultados pueden ser analizados por dos vías: a través de modelos matemáticos exactos o a través de circuitos equivalentes. El estudio mediante circuitos equivalentes ha sido ampliamente utilizado por su simplicidad. No obstante, la ambigüedad de las interpretaciones de los datos experimentales surge, normalmente, cuando el circuito contiene más de tres elementos [59]. Estos pueden asociarse de varias maneras, dando lugar al mismo tipo de respuesta. Así, el circuito equivalente elegido tiene que tener en cuenta otras informaciones relativas a los procesos físicos implicados, y debe ser siempre un reflejo de éstos.

Esta técnica consiste básicamente en aplicar estímulos eléctricos a un material, realizando un barrido de frecuencias simultáneamente. Ese estímulo eléctrico interactúa con un sólido de dos maneras fundamentales: 1) causando

reorientación de defectos con momentos eléctricos dipolares (normalmente defectos complejos), o 2) provocando el movimiento de especies cargadas (defectos simples).

La impedancia eléctrica $Z_{(\omega)}$ se define [60]:

$$Z_{(\omega)} = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (3.21)$$

donde:

$V(\omega)$: tensión sinusoidal.

$$V(\omega) = V_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (3.22)$$

$I(\omega)$: corriente resultante.

$$I(\omega) = I_0 \cdot e^{i(\omega t + \phi)} \quad (3.23)$$

$Z_{(\omega)}$ es un número complejo que se puede representar en coordenadas polares, a través de su amplitud $|Z|$ y de su ángulo de fase ϕ , o en coordenadas cartesianas $Z_{(\omega)}=Z'+iZ''$ en el plano de Argand, en donde Z' y Z'' son las partes real e imaginaria de la impedancia. Cuando la respuesta se representa en este plano de impedancias real e imaginaria, asume generalmente la forma de semicírculos, estando cada semicírculo relacionado con un fenómeno diferente de comportamiento. Este tipo de representación se denomina diagrama de Nyquist (véase figura 3.24). En éste se representa la parte imaginaria de la impedancia (Z'') en el eje de ordenadas, que es indicativo del carácter capacitivo o inductor de la celda, frente a la parte real de la impedancia (Z') de la celda.

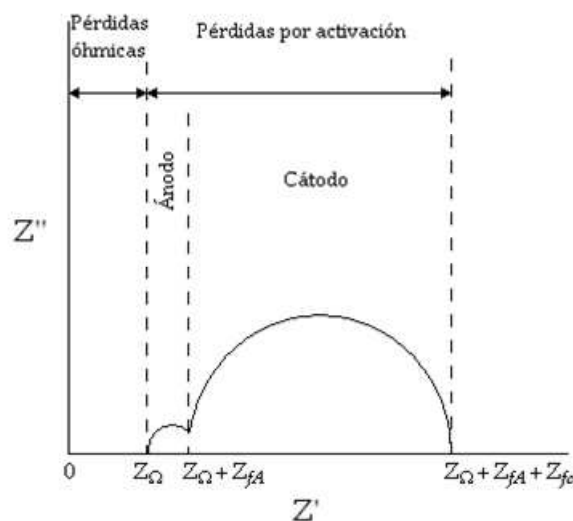


Figura 3.24. Ejemplo de diagrama de Nyquist para una pila de combustible hipotética.

A cada arco le corresponde un tiempo de relajación, que satisface la relación $\omega_p \cdot \tau_p = 1$.

donde:

ω : frecuencia angular.

τ : tiempo de relajación.

p: corresponde al máximo del arco.

Los diagramas de Nyquist tienen la ventaja de que los procesos controlados por los procesos de activación con distintos tiempos de relajación, presentan arcos bien definidos y la forma de la curva proporciona cierta información sobre el posible mecanismo que gobierna el fenómeno. Sin embargo, cuando los tiempos de relajación de los distintos fenómenos son semejantes, los arcos se solapan y surge la dificultad de interpretación anteriormente mencionada. Además, en este tipo de representación, la dependencia con la frecuencia es implícita, por tanto, debe indicarse la frecuencia AC de ciertos puntos. La componente de altas frecuencias corresponde, generalmente, a las propiedades másicas, como puede ser el caso de los monocristales. El arco intermedio corresponde a las fronteras de grano resistivas, y el arco de bajas frecuencias al proceso de electrodo o al proceso de interfase entre material y el electrodo.

3.5.2.2. Metodología y equipo

Las medidas de impedancia compleja se realizaron, empleando el mismo equipo que el usado en los métodos electroanalíticos, a circuito abierto aplicando una señal de 5 mA en un rango de frecuencias de 1 MHz a 0,1 Hz.

3.6. Bibliografía

- [1] A. Atkinson, S. Barnett, R.J. Gorte, J.T.S. Irvine, A.J. McEvoy, M. Mogensen, S.C. Singhal, J. Vohs, *Nature Mater.*, 3 (2004) 17.
- [2] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet, *Appl. Catal. A: Gen.*, 265 (2004) 207.
- [3] J.H. Schulman, J.A. Friend, *J. Colloid Sci.*, 4 (1949) 497.
- [4] J.H. Schulman, W. Stoeckenius, L.M. Prince, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1677.
- [5] M.J. Schwuger, K. Stickdorn, R. Schomaecker, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 849.
- [6] I. Capek, *Adv. Coll. Int. Sci.*, 80 (1999) 85.
- [7] E.J. Acosta, M.A. Le, J.H. Harwell, D.A. Sabatini, *Langmuir*, 19 (2003) 566.
- [8] R. Zana, *Adv. Coll. Int. Sci.*, 57 (1995) 1.
- [9] T. Masui, K. Fujiwara, K. Machida, G. Adachi, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 2197.
- [10] A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, V. Ballesteros, L.N. Salamanca, J.C. Conesa, C. Otero, J. Soria, *Langmuir*, 15 (1999) 4796.
- [11] A. Iglesias-Juez, A.B. Hungría, O. Gálvez, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J.C. Conesa, J. Soria, *J. Stuk. Sruf. Sci. Catal.*, 138 (2001) 347.
- [12] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, A. Guerrero-Ruiz, J.C. Conesa, J. Soria, *J. Catal.*, 211 (2002) 326.
- [13] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, A.B. Hungría, A. Iglesias-Juez, J.C. Conesa, J. Soria, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 2473.
- [14] A.B. Hungría, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, A. Guerrero-Ruiz, J.J. Calvino, J.C. Conesa, J. Soria, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 4309.
- [15] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis and L.J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 131 (2000) 79.
- [16] S. Park, R.J. Gorte, J.M. Vohs, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A443.
- [17] G.N. Howatt, R.G. Breckenridge, J.M. Brownlow, *J. Am. Ceram. Soc.*, 30 (1947) 237.
- [18] R.E. Mistler, E.R. Twiname, *Tape casting: theory and practice*, American Ceramic Society, OH (2000).
- [19] W. Wang, M.D. Gross, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) B439

- [20] A. Montaser, D.W. Golightly, *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*, VCH Publishers Inc., NY (1987).
- [21] R. Fernández-Ruiz, J. Capmany, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 16 (2001) 867.
- [22] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Tellet, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
- [23] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
- [24] R. Jenkins, R.L. Snyder, *Introduction to X-ray powder diffractometry*, John Wiley & Sons Inc., NY (1996).
- [25] C. Suryanarayana, M.G. Norton, *X-ray diffraction: a practical approach*, Plenum Press, NY (1998).
- [26] G. Perego, *Catal. Today*, 41 (1998) 251.
- [27] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, PA (1959).
- [28] R.J. Matyi, L.H. Schwartz, J.B. Butt, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 29 (1987) 41.
- [29] X.D. Zhou, W. Huebner, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 3512.
- [30] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and sons, NY (1986).
- [31] C.V. Raman, K.S. Krishnan, *Nature*, 121 (1928) 501.
- [32] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic press Inc., CA (1994).
- [33] M. Newville, *Fundamental of XAFS*, Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago, IL (2004).
- [34] B. Ravel, *J. Alloy. Comp.*, 401 (2005) 118.
- [35] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, CSIC, Madrid (2002).
- [36] M. Fernández-García, C. Márquez-Álvarez, G.L. Haller, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 12565.
- [37] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission electron microscopy*, Plenum cop., NY and London (1996).

- [38] R.E. Wang, *Metal Handbook 9th Edition*, Vol. 10 Materials Characterization, American Society for Metals (1983).
- [39] J. Grimshaw, P. Mórítz, W.E. van der Linden, *The Application of Mathematical Statistics in Analytical Chemistry. Mass Spectrometry. Ion Selective Electrodes Vol. XI*, Ed. G. Svehla, Elsevier Scientific Publishing Company (1981).
- [40] N.W. Hurst, S.J. Gentry, A.Jones y B.D. Nicol, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 24 (1982) 233.
- [41] O.A. Marina, M. Mogensen, *Appl. Catal. A*, 189 (1999) 117.
- [42] R.M. Ormerod, *Chem. Soc. Rev.*, 32 (2003) 17.
- [43] W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.*, 153 (1995) 317.
- [44] J.R. Rostrup-Nielsen, J.B. Hansen, S. Helveg, N. Christiansen, A.-K. Jannasch, *Appl. Phys. A*, 85 (2006) 427.
- [45] V.C.H. Kroll, P. Delichère, C. Mirodatos, *Kinet. Catal.*, 37 (1996) 698.
- [46] Lj. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. A*, 171 (1998) 13.
- [47] H. Abderrahim, D. Duprez, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 30 (1987) 359.
- [48] D. Martin, D. Duprez, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 9429.
- [49] G.K. Boreskov, *Adv. Catal.*, 15 (1964) 285.
- [50] G.K. Boreskov, V.S. Muzykantov, *Ann. New York Acad. Sci.*, 213 (1973) 137.
- [51] J. Novakova, *Catal. Rev.*, 4 (1970) 77.
- [52] K. Klier, J. Novakova, P. Jiru, *J. Catal.*, 2 (1963) 479.
- [53] A. Bielanski, J. Haber, *Catal. Rev.*, 19 (1979) 1.
- [54] M. Che, J. Tench, *Adv. Catal.*, 31 (1982) 7.
- [55] M. Che, J. Tench, *Adv. Catal.*, 32 (1983) 1.
- [56] P. Meriaudeau, J.C. Vedrine, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 72 (1976) 472.
- [57] J. Cunningham, E.L. Goold, J.L.G. Fierro, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 78 (1982) 785.
- [58] J.R. McDonald, D. Francheschetti, *Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems*, Ed. J.R. McDonald, Wiley-Interscience, (1988) 90.
- [59] N. Hirose, A.R. West, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996) 1633.

- [60] R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, F.B. Prinz, *Fuel cell fundamentals*, John Wiley & Sons, Inc., (2006) 209.

Resultados y discusión

La naturaleza químico-física tanto de la fase metálica como de la cerámica juega un papel fundamental a la hora de alcanzar los requerimientos exigidos al material anódico, de ahí la importancia de realizar una elección adecuada de los elementos que van a componer el *cermet*. La fase cerámica es un elemento de extrema importancia en esta clase de sistemas, ejerciendo una gran influencia en el comportamiento del ánodo ya que, además de contribuir a la actividad catalítica y a la compatibilidad mecánica, química y térmica entre el electrodo y el electrolito, ejerce un control sobre la reacción al ser el suministrador de iones de oxígeno. El CeO_2 ha sido estudiado para su aplicación en electrodos de pilas SOFC por su elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC), sus propiedades redox y su carácter de conductor mixto (i.e. aportando conductividad eléctrica y elevada conductividad iónica) a temperaturas intermedias (773-973 K) [1,2]. Con el objetivo de aumentar la conductividad iónica, como ya se ha mencionado en el Capítulo 1, frecuentemente se añade a su composición elementos trivalentes (Y^{3+} , Sm^{3+} , Sc^{3+} , Gd^{3+}) que crearán vacantes aniónicas en la estructura y favorecerán la movilidad de los iones oxígeno, empleando cantidades relativamente pequeñas de dopante para evitar la estabilización de defectos asociados. Del mismo modo, la fase metálica desempeña un papel fundamental en el comportamiento de los ánodos ya que proporciona la conductividad eléctrica y, dependiendo de los elementos empleados, una parte de la actividad catalítica intrínseca del material para la ruptura del enlace C-H o C-C cuando se emplean hidrocarburos como combustibles. El elemento empleado por excelencia en la fase metálica del *cermet* es el Ni, ya que presenta una elevada actividad en la ruptura del enlace C-H, es buen conductor electrónico y su coste es relativamente bajo. Pueden encontrarse en la literatura numerosos trabajos mostrando los buenos resultados obtenidos mediante el empleo de éste (véase Capítulo 1). Sin embargo, un factor significativo a tener en cuenta es la

desactivación que puede sufrir el electrodo por deposición de carbón al emplear este elemento. En relación con este fenómeno, también puede resultar de gran interés el empleo de óxidos basados en CeO_2 debido a que han mostrado una razonable actividad en la gasificación de precursores de coque, inhibiendo la desactivación del sistema [3].

En este contexto y considerando los antecedentes mencionados, el objetivo del trabajo descrito en este capítulo es determinar el efecto que produce en la estructura y la actividad del *cermet* de referencia Cu- CeO_2 la adición, por una parte, de Gd o Tb y, por otra, de Ni o Fe, para su empleo como ánodos de pilas SOFC alimentadas con metano seco.

Teniendo en cuenta la complejidad composicional de los catalizadores desarrollados en la presente Tesis Doctoral, se ha considerado de vital importancia el análisis por separado de las contribuciones de los diferentes elementos constituyentes a la actividad del sistema. Así, con el objetivo de alcanzar el mayor grado posible de comprensión de la aportación a las diferentes propiedades de interés de cada uno de los componentes al *composite* final, se ha realizado, en primer lugar, un estudio inicial de caracterización y actividad de las diferentes fases, metálica y cerámica, separadas en compuestos de referencia. A continuación, se han examinado las propiedades de los *cermets* monometálicos, a fin de explorar las posibles sinergias surgidas entre ambas fases que pudieran afectar al comportamiento del catalizador. Por último, se han evaluado las características de los *cermets* bimetálicos, no sólo en lo que se refiere al comportamiento catalítico y redox, sino también en relación a todos los aspectos susceptibles de revisión previos a la implantación de los correspondientes sistemas en monoceldas: compatibilidad química y térmica y conductividad eléctrica.

Materiales de referencia

4.1. Óxido de cerio y óxidos mixtos relacionados

4.1.1. Caracterización de los materiales frescos

4.1.1.1. Caracterización morfológica, composicional y estructural

En primer lugar, se analizarán las características físico-químicas y la actividad catalítica mostrada por el óxido de cerio (IV), denotado de aquí en adelante como óxido de cerio puro, y los diferentes óxidos mixtos relacionados, denominados óxidos de cerio dopados.

4.1.1.1.1. Composición química

En la tabla 4.1 se muestra la composición química, expresada en proporciones másicas, de los óxidos de cerio dopados con Gd o Tb calcinados a 1223 K. Dichas proporciones han sido obtenidas mediante TXRF.

Tabla 4.1. Composición química de los óxidos de cerio dopados.

| Muestra | Relaciones másicas experimentales | Relaciones másicas nominales |
|---------|--------------------------------------|---------------------------------|
| | Gd/Ce o Tb/Ce | Gd/Ce o Tb/Ce |
| CG/a | 0,10 | 0,12 |
| CT/a | 0,26 | 0,28 |

4.1.1.1.2. Difracción de rayos X

En la figura 4.1 se muestran los difractogramas de rayos X del óxido de cerio puro y los óxidos mixtos dopados con Gd o Tb.

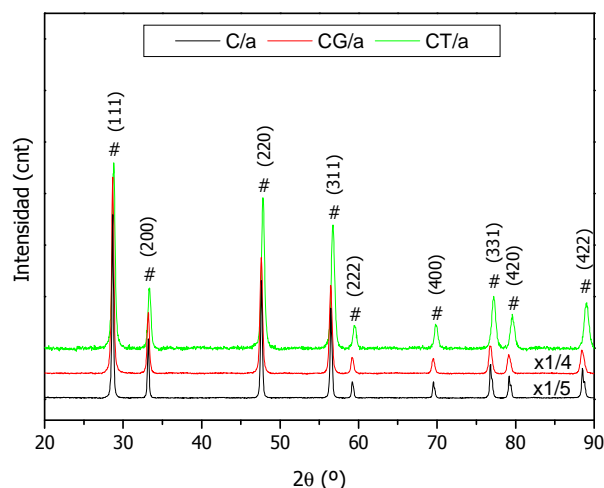


Figura 4.1. Difractogramas de rayos-X de las muestras indicadas. Fases cristalinas presentes: (#) fluorita, CeO_2 u óxidos mixtos estructuralmente relacionados (se indican los correspondientes índices de Miller).

A primera vista, se observa en todos los casos un alto grado de cristalinidad, como lo demuestra la elevada intensidad de los picos de difracción detectados. Pueden identificarse para todos los compuestos los picos característicos de la estructura fluorita del CeO_2 (JCPDS 34-0394). En el Anexo I pueden consultarse las fichas JCPDS de las especies identificadas a lo largo de esta Tesis Doctoral. Para ninguno de los sistemas dopados, ya sea con terbio o gadolinio, aparecen picos de difracción de fases cristalinas de tipo sesquióxido u otras posibles fases intermedias no estequiométricas, ni se puede resolver en ningún caso la presencia de fases segregadas que indiquen enriquecimiento en alguno de los componentes. Los datos ponen, por tanto, de manifiesto la generación de los correspondientes óxidos mixtos en condiciones de alta homogeneidad estructural. Estos resultados coinciden con los obtenidos por otros autores para sistemas similares a los empleados en este trabajo, en los cuales se advierte que es necesaria una carga de, al menos, 40 y 25% at., para el caso del Gd [4] y Tb [5] respectivamente (siendo la carga de nominal de 10 y 20% at., respectivamente, para los óxidos cerámicos dopados preparados en la presente Tesis Doctoral), y someter a las muestras a temperaturas superiores a 1273 K para que surjan fases distintas a la cúbica tipo fluorita [6].

Por otro lado, se aprecia cómo la intensidad de los máximos disminuye y la anchura de los picos aumenta ligeramente a medida que crece el porcentaje en peso del elemento dopante, indicando una disminución del tamaño de cristal. Esa misma tendencia se ha observado igualmente al calcular el tamaño de cristal (véase tabla 4.2).

Otra diferencia apreciable en los difractogramas de los óxidos dopados es un desplazamiento de los picos asociados a la estructura fluorita, con respecto al óxido de cerio puro. Este efecto es más acusado en el caso del óxido dopado con Tb y pudiera deberse en cualquier caso a una expansión o contracción en la red cúbica producida por la introducción sustitucional del elemento dopante en la red original del CeO₂.

El análisis de los difractogramas con el software Powdercell permite obtener la posición de los máximos de difracción así como su anchura a mitad de altura (FWHM). A partir de estos datos se obtiene el parámetro de red y, utilizando la representación gráfica de Williamson-Hall [7], se separan las diferentes contribuciones al ensanchamiento de los máximos de difracción, a saber: el tamaño de cristal y los efectos de microtensión.

En la tabla 4.2 se muestran los valores del parámetro de red (*a*), el tamaño medio de cristal (*t*) y los índices de microtensiones ($\Delta d/d$) obtenidos a partir del análisis de la posición y anchura de los máximos de difracción presentados en la figura 4.1.

Tabla 4.2. Resumen de los parámetros obtenidos a partir de los difractogramas de la fig. 4.1 para las muestras indicadas.

| Muestra | <i>a</i> (Å) | <i>t</i> (nm) | $\Delta d/d$ |
|---------|--------------|---------------|--------------|
| C/a | 5,411 | 57,8 | 0,0002 |
| CG/a | 5,416 | 30,1 | 0,0002 |
| CT/a | 5,392 | 26,7 | 0,0009 |

En los datos de esta tabla se observan dos efectos contrapuestos. Por un lado, una expansión de la red en el caso de material dopado con Gd. Este fenómeno se explica suponiendo la incorporación sustitucional del ion Gd³⁺ en la estructura fluorita del CeO₂. El radio iónico de esta especie es de 1,053 Å [8], siendo de 0,970 Å para el Ce⁴⁺ [9]. El aumento producido en el parámetro de red es consistente con otros resultados mostrados en la bibliografía científica para muestras de similar composición [9].

Por otro lado, se aprecia una contracción de la red al dopar el CeO_2 con Tb. Este caso no resulta tan sencillo como el anterior, debido a la posible coexistencia de especies de terbio en dos estados de oxidación diferentes: +4 y +3. Sus respectivos radios iónicos son: 0,880 Å (Tb^{4+}) y 1,040 Å (Tb^{3+}) [9].

Aproximadamente, los cambios en la constante de red del óxido de cerio puro son directamente proporcionales al radio iónico del elemento dopante introducido en la estructura [9]. Siguiendo este razonamiento, si sólo existiesen especies Tb^{3+} , debido a su mayor radio iónico, cabría esperar una expansión de la red. Por otro lado, teniendo en cuenta la ley de Vegard, el parámetro de red de los óxidos mixtos de cerio y terbio debería variar linealmente entre aquellos pertenecientes al CeO_2 (5,411 Å) y al TbO_2 (5,213 Å) en caso de que se produjese sustitución de cationes Ce^{4+} por Tb^{4+} . El valor del parámetro de red obtenido de los datos de XRD para el óxido mixto (5,392 Å) es superior al esperado por aplicación de la ley de Vegard en el sistema totalmente oxidado. Esto indica que parte del terbio se encuentra como Tb^{3+} . La presencia de Tb^{3+} provocará, como en el caso del gadolinio, una cantidad proporcional de vacantes aniónicas para mantener la electroneutralidad de la red.

Se puede estimar, de forma aproximada, la cantidad de Tb^{3+} presente en la muestra, teniendo en cuenta que para un determinado contenido en terbio existe una relación lineal entre el parámetro de red y el contenido en Tb^{3+} y que la distribución de cationes terbio en el seno del material es homogénea. A partir de estudios que analizan la expansión de la red de CeO_2 con el contenido en Tb [9], se calcula que la red de CeO_2 se expande $3,750 \cdot 10^{-2}$ Å por cada fracción atómica de Ce^{4+} que se sustituye por Tb^{3+} . Con estos datos, puede conocerse aproximadamente la variación que se produciría en la red del CeO_2 si un determinado porcentaje (20% at. para esta muestra) de los cationes Ce^{4+} fuera sustituido totalmente por Tb^{4+} o por Tb^{3+} . Así, a partir del parámetro de red obtenido experimentalmente para el CT/a, se estima que el porcentaje de Tb que presenta un estado de oxidación +3 es del 42%. Este cálculo aproximado estaría indicando que la concentración de vacantes aniónicas en ambos óxidos dopados es similar.

4.1.1.1.3. Espectroscopía Raman

En la figura 4.2, se muestran los espectros Raman obtenidos para los tres óxidos en cuestión.

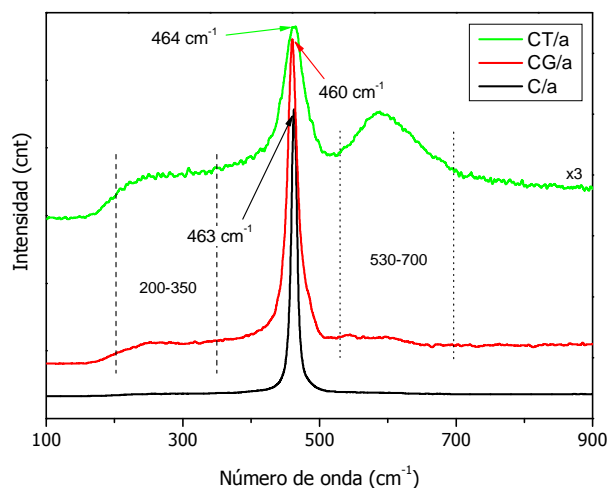


Figura 4.2. Espectros Raman de los óxidos cerámicos.

La estructura cúbica fluorita del óxido de cerio posee, como primera aproximación, un único modo vibracional triplemente degenerado F_{2g} en torno a 464 cm^{-1} [9,10]. La figura 4.2 muestra cómo este modo es visible los espectros Raman pertenecientes a los tres óxidos estudiados. Además, en los espectros de estos óxidos aparecen bandas anchas en dos regiones comprendidas entre $200\text{-}350$ y $530\text{-}700\text{ cm}^{-1}$.

Se deben destacar tres efectos observados en la figura 4.2 relacionados con la adición de los elementos dopantes. Por un lado, la disminución de la intensidad del espectro en la muestra dopada con terbio (CT/a). Este efecto puede estar relacionado con un incremento de la absorción de fotones por parte de la muestra en las proximidades de la frecuencia de excitación del láser [10,11]. Si bien, tampoco es descartable la posible relación del efecto descrito con otros fenómenos físicos derivados del desorden de la red [12]. Y por otro lado, el aumento de anchura y el desplazamiento en la posición del modo F_{2g} . Ambos efectos están relacionados con diversos factores, como son: el confinamiento fonónico, el *strain*, una distribución no homogénea del tamaño de cristal, la presencia de defectos y la variación en la relajación fonónica [13]. Estudios detallados de los espectros Raman para muestras de CeO_2 y materiales relacionados [9,14] han puesto de manifiesto que los principales factores que afectan a la frecuencia del modo F_{2g} son los efectos de *strain* homogéneo (relacionado con la estabilización de iones Ce^{3+} a medida que disminuye el tamaño de partícula de CeO_2 por debajo de aproximadamente 5 nm) y la

presencia de vacantes, mientras que los factores asociados a los fonones afectan en menor grado. Dichos efectos producen cambios en el parámetro de red y afectan a la posición del pico Raman. Para estimar el efecto del *strain* homogéneo se utiliza el parámetro de Grüneisen [11]:

$$\Delta\omega = -3\gamma\omega_0\Delta a/a_0 \quad (4.1)$$

donde $\Delta\omega$ proporciona la magnitud y sentido del desplazamiento de la banda centrada en torno a ω_0 en función de la variación del parámetro de red (Δa) respecto del parámetro original, a_0 . Por último, γ es la denominada constante de Grüneisen. Empleando los valores del parámetro de red obtenidos a partir de los difractogramas de la figura 4.1 y tomando para γ un valor de 1,24, en base a estudios análogos [9,14], se estima un desplazamiento de $-1,6 \text{ cm}^{-1}$ para el CG/a y de $+4,9 \text{ cm}^{-1}$ para el CT/a. Aunque el desplazamiento observado en la banda de los sistemas dopados va en la dirección esperada, los módulos de estos valores difieren de los observados experimentalmente (ca. -3 y $+1$, respectivamente), en particular para el sistema dopado con terbio. Esta discrepancia puede estar provocada por varias causas. En primer lugar, en las muestras oscuras, como es el caso del CT/a, el cual posee una coloración marrón oscura, es posible que ocurra un desplazamiento de banda principal debido a efectos de calentamiento de la muestra por acción del láser [9]. El otro factor que pudiera estar interviniendo en la aparición del desplazamiento puede ser la presencia de vacantes de oxígeno, generadas para mantener la electroneutralidad de la red al sustituir los iones Ce^{4+} por cationes aliovalentes, que pueden producir a su vez ligeros desplazamientos de la banda principal, respecto a valores esperados en función exclusivamente de la contracción/expansión de la red [9,11,14]. En este sentido, la banda ancha situada en la región comprendida entre $530\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$, relacionada con la presencia de las vacantes de oxígeno, se puede observar en el espectro Raman de ambos óxidos dopados [9].

A este respecto, un parámetro que se puede emplear para estimar la concentración de vacantes aniónicas presentes en la muestra es la relación de intensidades entre la banda principal asociada a dichas vacantes, en el presente caso a 596 cm^{-1} (I_{596}) y la intensidad del modo principal F_{2g} (I_{464}). Puede verse en la tabla 4.3 como la cantidad de vacantes presentes en el óxido de cerio aumenta de modo muy considerable al introducir ambos elementos lantánidos.

Tabla 4.3. Relación de intensidades I_{596}/I_{464} calculada a partir de la fig. 4.2.

| Muestra | I_{596}/I_{464} |
|---------|-------------------|
| C/a | 0,08 |
| CG/a | 0,22 |
| CT/a | 0,71 |

Existen dos mecanismos por los cuales el CeO_2 equilibra las cargas al añadir un elemento dopante. Uno de ellos es el llamado mecanismo de compensación de vacantes [15], en el que se crea una vacante aniónica para equilibrar la carga al sustituir 2 cationes Ce^{4+} por otros dos iones M^{3+} . El otro se denomina mecanismo de compensación intersticial [16] en el cual tres cationes Ce^{4+} son sustituidos por tres iones M^{3+} y la neutralidad se consigue mediante la incorporación de un catión adicional M^{3+} en un hueco intersticial de la red fluorita del CeO_2 . Minervini *et al.* [17] encontraron que el mecanismo de compensación de vacantes se encuentra energéticamente favorecido en las soluciones sólidas formadas entre cationes trivalentes y CeO_2 . De esta manera puede explicarse el aumento de vacantes al introducir los cationes Gd^{3+} y Tb^{3+} . Sin embargo, la estimación cualitativa de vacantes de oxígeno realizada en base a los espectros Raman (Tabla 4.3) no concuerda con las estimaciones realizadas en base a las medidas de XRD. En base a éstas, se estimaba una cantidad de Tb^{3+} en torno al 42% para la muestra CT/a, que resultaría en una cantidad de vacantes de oxígeno próxima (ligeramente mayor) a la esperada para CG/a, considerando los contenidos respectivos de dopante (Tabla 4.1). En este sentido, la diferencia apreciable entre los espectros Raman de ambas muestras está relacionada con la mayor anchura de la banda principal en la muestra CT/a. Ésta apunta a un grado de desorden apreciablemente mayor en la subred aniónica (a la que es fundamentalmente sensible la técnica Raman en estos casos, dada la gran diferencia de masa entre el oxígeno y las tierras raras componentes de los óxidos) de este óxido mixto, probablemente relacionada con la presencia de los dos estados de oxidación diferentes para el dopante terbio. En estas condiciones, es posible que aparezcan fenómenos de confinamiento fonónico en el óxido mixto de Ce-Tb, relacionados con la posible existencia de ordenamiento en forma de microdominios en dicha subred aniónica y que podrían producir desplazamientos al rojo de la banda principal y un aumento de la banda debida a vacantes de oxígeno [14]. La influencia de estos efectos es menor en los difractogramas de rayos X, más sensibles a la subred catiónica dada la gran diferencia de factores de *scattering* entre el oxígeno y las tierras raras, aunque también se aprecia un parámetro de *microstrain*

ligeramente mayor para la muestra CT/a (Tabla 4.2) que reflejaría el mencionado desorden estructural en esta muestra.

4.1.1.2. Caracterización textural

4.1.1.2.1. Área BET

El área superficial específica mostrada por los tres óxidos calcinados a 1223 K fue de: $3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (fuera del límite de resolución de la técnica) para C/a, $19 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para CG/a y $13 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para CT/a. Se puede apreciar un aumento del área superficial en cualquiera de los casos relacionado con la presencia de los elementos lantánidos: Gd o Tb.

4.1.2. Estudio de la actividad catalítica/redox

4.1.2.1. CH₄-TPR

A continuación, se expondrán los resultados obtenidos para los ensayos de actividad catalítica/redox de las muestras frente a su interacción con metano seco. Los parámetros que se analizarán serán: la actividad (conversión, selectividad y temperatura de comienzo de la reacción) y los productos obtenidos. De estos últimos, se hará un seguimiento pormenorizado que permitirá discernir, en la medida de lo posible, entre las diferentes reacciones que pudieran haber ocurrido. Mediante este estudio, se ha comprobado que muchas de las posibles reacciones que pudieran estar *a priori* estar ocurriendo y que han sido presentadas en el Capítulo 3, no tienen lugar. Cabe destacar que se llevaron a cabo ensayos CH₄-TPR sin catalizador de modo que se pudiera evaluar las reacciones ocurridas de forma espontánea bajo las condiciones de operación empleadas. Se comprobó que el único producto generado era H₂ en cantidades despreciables. La aparición de este producto indica que está teniendo lugar, de manera residual, la pirólisis del metano {3.10}.

En la figura 4.3 se muestran las evoluciones de los gases de salida del reactor para los diferentes óxidos de cerio. La temperatura de comienzo de la reacción fue 823, 710, 658 K para C/a, CG/a y CT/a, respectivamente.

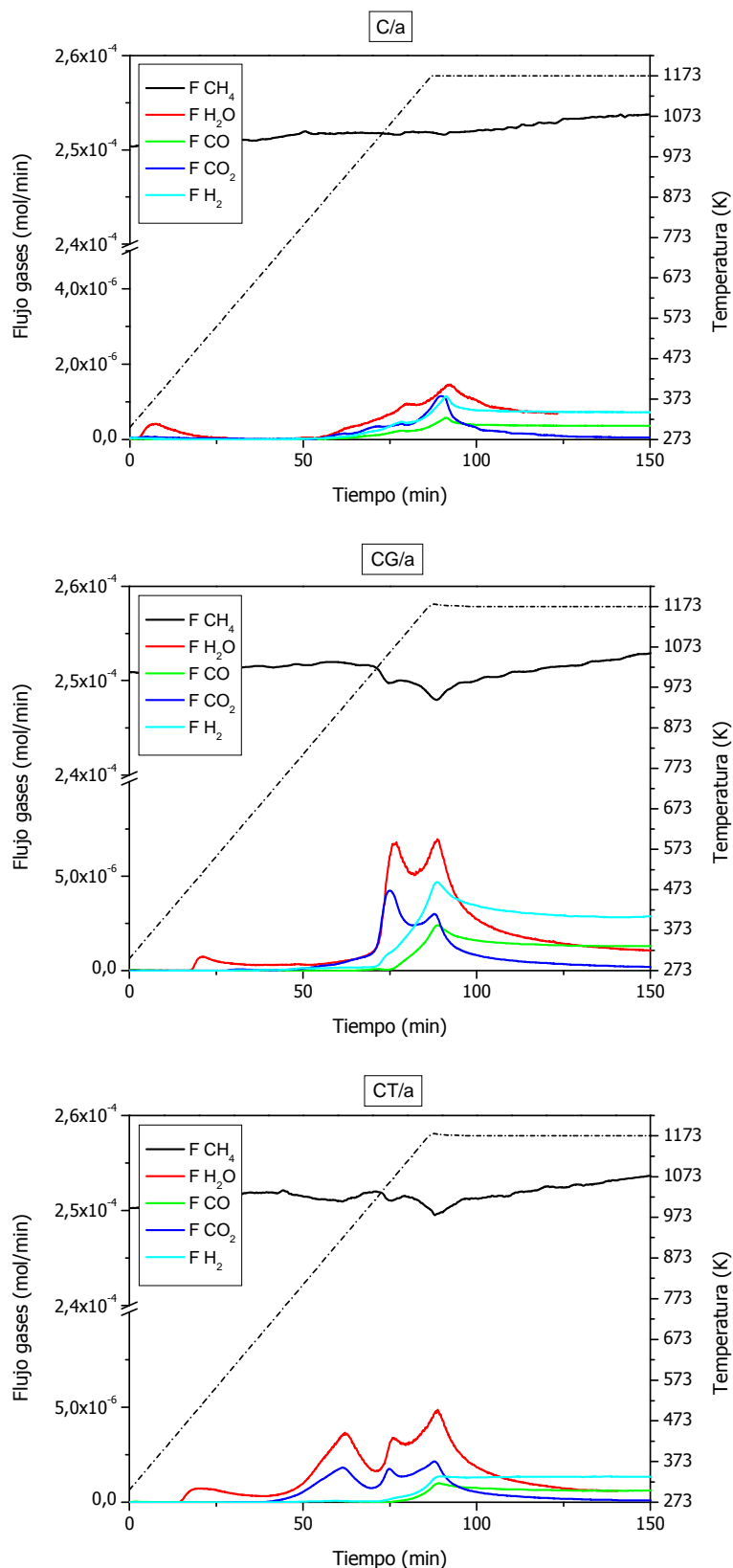


Figura 4.3. Actividad de los óxidos de cerio indicados durante los ensayos CH_4 -TPR.

La actividad mostrada por cualquiera de estos óxidos es bastante baja (en todos los casos inferior o igual al 1%) y puede atribuirse, inicialmente, a la reducción

de zonas superficiales donde las especies de oxígeno presentan mayor movilidad y reactividad y, posteriormente, a la extracción de oxígeno procedente del *bulk* del material hacia la superficie de éste. En este último proceso, la conductividad iónica de los diferentes materiales juega un papel importante. Una estimación de la aportación de oxígeno por parte de los sistemas para la oxidación de metano, suponiendo únicamente los oxígenos superficiales presentes en la cara (1 1 1), considerada como la más estable termodinámicamente, y teniendo en cuenta el área superficial presentada arriba (sección 4.1.1.2.1), indica que el dopaje del óxido de cerio con Tb o Gd facilita la implicación de oxígenos procedentes del *bulk* en los procesos de oxidación del metano. Esto muestra la relevancia de la mejora de las propiedades de transporte de los iones O^{2-} con respecto al óxido de cerio [18], de acuerdo con los datos recogidos en la tabla 4.3:

Tabla 4.3. Balance de materia al oxígeno tras someter a los óxidos indicados a los ensayos CH_4 -TPR mostrados en la fig. 4.3.

| Muestra | O^{2-} superficial cara (111) (mol) | O^{2-} consumido (mol) | O^{2-} <i>bulk</i> extraído (mol) |
|---------|---------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| C/a | $3,08 \cdot 10^{-5}$ | $1,60 \cdot 10^{-4}$ | $1,27 \cdot 10^{-4}$ |
| CG/a | $2,42 \cdot 10^{-4}$ | $6,38 \cdot 10^{-4}$ | $3,96 \cdot 10^{-4}$ |
| CT/a | $1,66 \cdot 10^{-4}$ | $4,63 \cdot 10^{-4}$ | $2,97 \cdot 10^{-4}$ |

En cuanto a la naturaleza de los productos obtenidos, inicialmente, puede verse como aparece para todos los sistemas cierta cantidad de agua, la cual no lleva asociada un consumo de metano. Esto indica que se trata de agua adsorbida sobre la superficie del óxido, en forma de hidroxilos, que no ha podido ser eliminada con el pretratamiento aplicado a 773 K, debido a la gran fortaleza de su interacción. Hay que señalar la diferente temperatura a la que aparece dicha producción de agua, siendo más baja para el C/a y, más alta y muy similar para CG/a y CT/a (~373 K y ~523 K, respectivamente), lo que evidencia la modificación de la interacción de la superficie de los óxidos y las especies adsorbidas debido a la presencia de Gd o Tb.

Posteriormente, aparecen CO_2 y H_2O . La mayor abundancia de oxígeno existente en el material para esta primera etapa de la reacción, y la aparición simultánea de ambos productos indica que el proceso que ocurre inicialmente es la oxidación completa del metano, {3.3} y {3.4}. Seguidamente, se observa a temperaturas cercanas a 873 K para C/a y a 1023 K para CG/a y CT/a la aparición de H_2 y CO , describiendo perfiles aproximadamente paralelos entre sí. Esto a su vez indica la capacidad del óxido de cerio parcialmente reducido para la oxidación parcial de metano aun en etapas relativamente tempranas, {3.5}. Este

comportamiento, detectado en éstos y otro tipo de sistemas [19,20], sugiere que tras una primera etapa en la cual la disponibilidad de oxígeno es alta, se alcanza un estado en el que la accesibilidad o disponibilidad del oxígeno está más limitada, en el cual ocurren los procesos de oxidación parcial.

Los perfiles CH₄-TPR muestran con claridad la presencia de diferentes sitios activos en los óxidos, correspondientes a diferentes consumos de metano. A destacar es el perfil del CT/a en el cual pueden observarse 3 consumos distintos. El primero de ellos, con máximo en torno a 923 K, únicamente genera CO₂ y H₂O. Teniendo en cuenta la mayor reducibilidad del Tb⁴⁺ respecto del Ce⁴⁺ [21] y que la presencia de iones Ce³⁺ puede asociarse con la oxidación parcial de metano [22,23] dicho consumo se atribuirá, solamente, a la reducción parcial del Tb⁴⁺. La cuantificación realizada muestra, además, que el oxígeno consumido no es el suficiente para que todo el Tb⁴⁺ se reduzca a Tb³⁺ dando consistencia a la hipótesis. El segundo consumo de metano, a temperaturas cercanas a 1073 K, lleva asociado la generación de una leve cantidad de productos procedentes de la oxidación parcial de metano, por lo que puede suponerse que es a esta temperatura cuando comienza a suceder la reducción del Ce⁴⁺. Este mismo consumo aparece a temperaturas similares para el CG/a, dando lugar, al igual que para el CT/a, a la aparición de H₂ y CO, lo que podría significar la activación de metano en sitios de similar naturaleza en ambos sistemas. Por su parte, el C/a presenta un máximo a esa misma temperatura. Esto confirma la existencia de los sitios activos en la superficie del óxido, así como, la mayor abundancia de éstos en los materiales que presentan los elementos dopantes. Finalmente, el último consumo se corresponde a la reducción del *bulk* del material lo que generará masivamente iones Ce³⁺, produciendo un aumento en la producción de H₂ y CO.

En términos generales, se observa en la figura 4.3 que la introducción de Gd o Tb en la matriz de CeO₂ da lugar a materiales más eficaces para la oxidación de CH₄, desplazando el comienzo de los procesos hacia temperaturas inferiores. Destacar, además, que es el óxido dopado con Tb el que reduce en mayor grado la temperatura de inicio de la reacción, mientras que la adición de Gd mejora la conversión global (0,2% para C/a, 1% para CG/a y 0,6% para CT/a), datos que están de acuerdo con lo descrito en la bibliografía consultada [24].

4.2. Óxidos metálicos de referencia

4.2.1. Caracterización de los materiales frescos

4.2.1.1. Caracterización morfológica, composicional y estructural

4.2.1.1.1. Composición química

En la tabla 4.5 se muestra la composición química, expresada en proporciones másicas, de los diferentes óxidos de Cu-Ni y Cu-Fe calcinados a 1223 K. Dichas proporciones han sido obtenidas mediante TXRF.

Tabla 4.5. Composición química de los óxidos metálicos de referencia.

| Muestra | Relaciones másicas experimentales | Relaciones másicas nominales |
|--------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| | Ni/Cu o Fe/Cu | Ni/Cu o Fe/Cu |
| CuNiO _x | 0,86 | 0,91 |
| CuFeO _x | 0,81 | 0,87 |

En ambos casos se observa una deficiencia en el segundo metal, Ni o Fe.

4.2.1.1.2. Difracción de rayos X

En las figuras 4.8 y 4.9 se muestran los difractogramas de rayos X pertenecientes a los dos óxidos metálicos de referencia. En ambos casos se observan picos de difracción atribuibles a la formación de un óxido mixto entre las dos especies metálicas (rico en el segundo metal, Ni o Fe), pero también aparecen reflexiones pertenecientes a cristales de óxido de cobre aislado. Esto entra dentro de lo esperado, ya que en ambas formulaciones se ha observado un pequeño defecto de Ni o Fe en su composición (véase Tabla 4.5). No obstante, también existe la posibilidad de que parte del CuO se haya segregado. En cualquier caso, las muestras presentan para ambos óxidos un alto grado de cristalinidad, principalmente debido a la elevada temperatura de calcinación empleada.

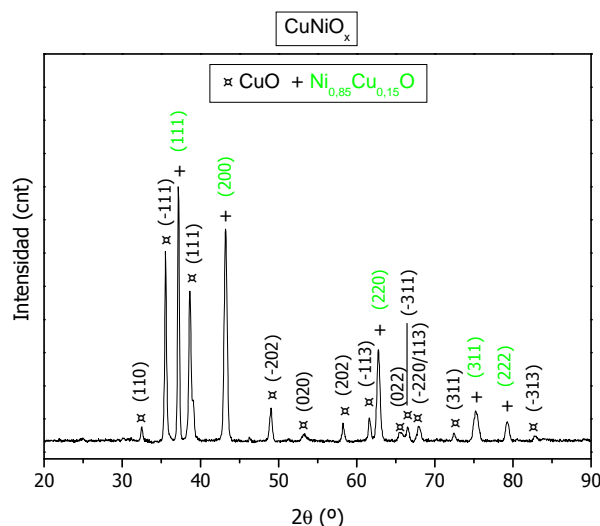


Figura 4.8. Difractograma de rayos X del óxido metálico de Cu y Ni calcinado a 1223 K. Fases cristalinas presentes: (x) CuO; (+) $\text{Ni}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}$.

Mediante la comparación de los patrones experimentales con aquellos pertenecientes a la base de datos, pueden asignarse para la muestra CuNiO_x , las reflexiones observadas a $35,5^\circ$ y $38,7^\circ$ a la fase cristalina tipo tenorita (JCPDS 48-1548) del CuO. A su vez, los picos de difracción centrados a $37,2^\circ$ y $47,2^\circ$ pueden atribuirse a fases oxidadas ricas en níquel: cristales de NiO o un óxido mixto rico en níquel ($\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$). Para tratar de determinar con mayor exactitud la existencia y composición de un posible óxido mixto de Ni y Cu se ha realizado una simulación con múltiples patrones (fase monoclinica para el CuO, fases cúbica y romboédrica para los óxidos de níquel y óxidos mixtos) mediante el programa PowderCell. Los valores para los parámetros de red del CuO obtenidos tras la simulación, presentados en la tabla 4.6, muestran una buena aproximación al patrón JCPDS 48-1548. En el caso de los óxidos que contienen níquel, se constató tras la simulación (véase tabla 4.6) que el parámetro de red distaba de los presentados por los patrones consultados para fases cristalinas de NiO ($\sim 4,177 \text{ \AA}$). De hecho, fue el patrón JCPDS 78-0646 que pertenece a uno de los mencionados óxidos mixtos de Cu y Ni con composición $\text{Ni}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}$ (véase Anexo I) el que permitió obtener una mejor aproximación a los parámetros experimentales.

Tabla 4.6. Resumen de los parámetros obtenidos a partir de los difractogramas de la fig. 4.8 para las muestras indicadas.

| CuO | | | | | $\text{Ni}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}$ | |
|-------|-------|-------|-------------|-------|--|-------|
| a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) | t(nm) | a (Å) | t(nm) |
| 4,684 | 3,422 | 5,123 | 99,21 | 40,8 | 4,185 | 36,6 |

Se debe señalar, además, que en todos los patrones de difracción consultados para óxidos de Ni, el pico correspondiente al plano cristalográfico (200) es el más intenso (véase Anexo I). Sin embargo, en este caso, el pico más intenso de la estructura es el correspondiente al plano (111); lo que sugiere, habiendo descartado previamente otras posibles contribuciones (i.e.: Ni⁰, Cu⁰, Ni₂O₃ o Cu₂O), una mayor abundancia de planos (111) en la muestra preparada.

A continuación en la figura 4.9, se muestra el difractograma de rayos X para el óxido mixto de Cu y Fe.

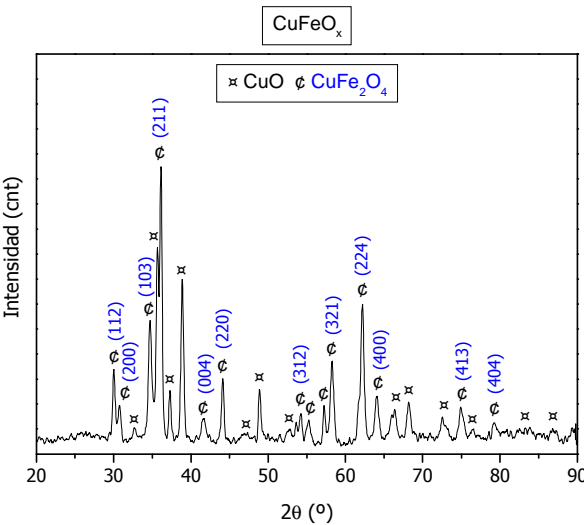


Figura 4.9. Difractograma de rayos X del óxido metálico de Cu y Fe calcinado a 1223 K. Fases cristalinas presentes: (x) CuO; (c) CuFe₂O₄.

El material presenta un alto grado de cristalinidad y picos de difracción a 35,5° y 38,7° característicos del CuO con estructura tenorita (JCPDS 48-1548). Así mismo, en el patrón experimental aparecen picos de difracción atribuibles a una ferrita de cobre con fase tetragonal (JCPDS 34-0425). En la tabla 4.7 se muestran los datos cristalográficos obtenidos a partir del difractograma de la figura 4.9.

Tabla 4.7. Resumen de los parámetros obtenidos a partir de los difractogramas de la fig. 4.9 para las muestras indicadas.

| CuO | | | | | CuFe ₂ O ₄ | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|----------------------------------|-------|--------|
| a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) | t(nm) | a (Å) | c (Å) | t (nm) |
| 4,688 | 3,428 | 5,125 | 99,49 | 29,9 | 5,827 | 8,703 | 26,6 |

4.2.1.1.3. Espectroscopía Raman

En la figura 4.10 se observa el espectro Raman obtenido para el óxido de Cu y Ni calcinado a 1223 K.

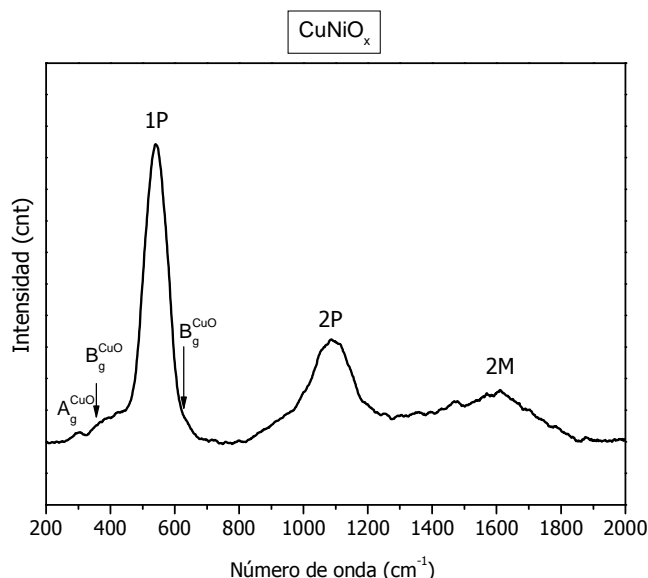


Figura 4.10. Espectro Raman del óxido CuNiO_x .

El espectro se asemeja al obtenido para NiO [25,26]. Los picos que surgen a números de onda inferiores a 1200 cm^{-1} pueden asignarse a excitaciones fonónicas de primer (1P) y segundo orden (2P). Mientras que la contribución observada a valores $>1200\text{ cm}^{-1}$ está relacionada con la excitación de 2 magnones [25,26].

Cuando el NiO presenta una estructura cúbica centrada en las caras, no se observa dispersión Raman de primer orden (1P) [27]. Sin embargo, cuando se encuentra antiferromagnéticamente ordenado, o lo que es lo mismo, es rico en defectos, la intensidad de ese pico aumenta significativamente [25]. La presencia, en este caso, de un pico 1P de una intensidad relativa tan reseñable está indicando un alejamiento respecto a la estructura esperada para un monocristal de NiO , efecto causado, posiblemente, por distorsiones en la red. Dichas distorsiones podrían estar relacionadas con la introducción de átomos de Cu en la red cristalina del NiO formando una solución sólida. Este hecho aporta otro indicio de la posible formación de un óxido mixto entre los dos metales, en buen acuerdo con lo observado mediante XRD.

Además, el espectro muestra picos de menor intensidad u hombros atribuibles a CuO a ca. 290 , 340 y 625 cm^{-1} correspondientes a los tres modos activos en Raman ($A_g + 2B_g$) esperados para este compuesto [28].

En la figura 4.11 puede verse el espectro Raman para el CuFeO_x . Únicamente se obtuvo un espectro Raman de baja intensidad en el que aparecen una serie de bandas anchas que se asimilan a las observadas para óxidos de Fe con estructura magnetita (Fe_3O_4) [29], aunque también presentan importantes similitudes con las bandas observadas para la ferrita de cobre, según asignación realizada por T. Valdés-Solís *et al.* [30], en buen acuerdo con los datos de XRD.

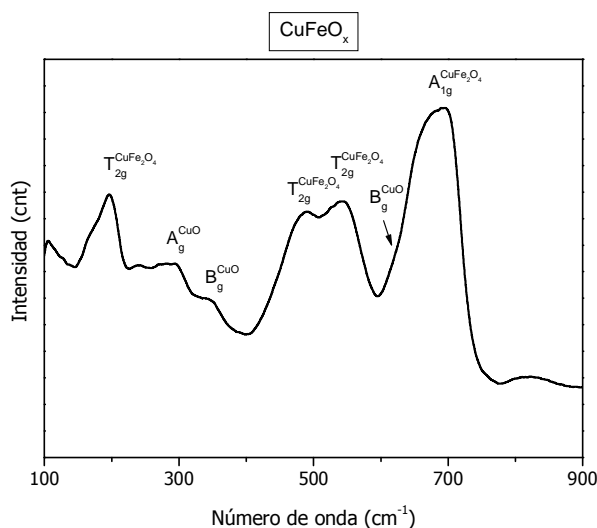


Figura 4.11. Espectro Raman del óxido CuFeO_x .

Cabe mencionar, en cualquier caso, la dificultad existente para la correcta asignación del espectro vibracional de compuestos de Fe mediante espectroscopía Raman ya que tanto la estructura hematita como la magnetita de los óxidos de Fe presentan opacidad a la radiación. Además, tienden a calentarse por lo que se pueden producir desplazamientos hacia el rojo (inferiores números de onda) [31], en ausencia de control de la temperatura. Por otro lado, como en el caso de CuNiO_x , los tres modos característicos de CuO (a ca. 290, 340 y 625 cm^{-1}) aparecen con intensidad comparativamente menor, solapados sobre el espectro de la ferrita de cobre.

4.2.1.2. Caracterización textural

4.2.1.2.1. Área BET

En ambos casos no pudo ser medida el área BET con la técnica de isoterma de N_2 debido a que el valor obtenido estaba por debajo del límite de detección. Puede suponerse en este caso que estos óxidos presentan microporosidad, aunque debería realizarse un análisis textural en profundidad para evaluar dicha propiedad.

4.2.2. Estudio de la actividad catalítica/redox

4.2.2.1. CH₄-TPR

A continuación, en la figura 4.12, se presentan los resultados obtenidos al someter a los ensayos CH₄-TPR a los óxidos metálicos de referencia (en ausencia de Ce, Gd o Tb): CuNiO_x y CuFeO_x.

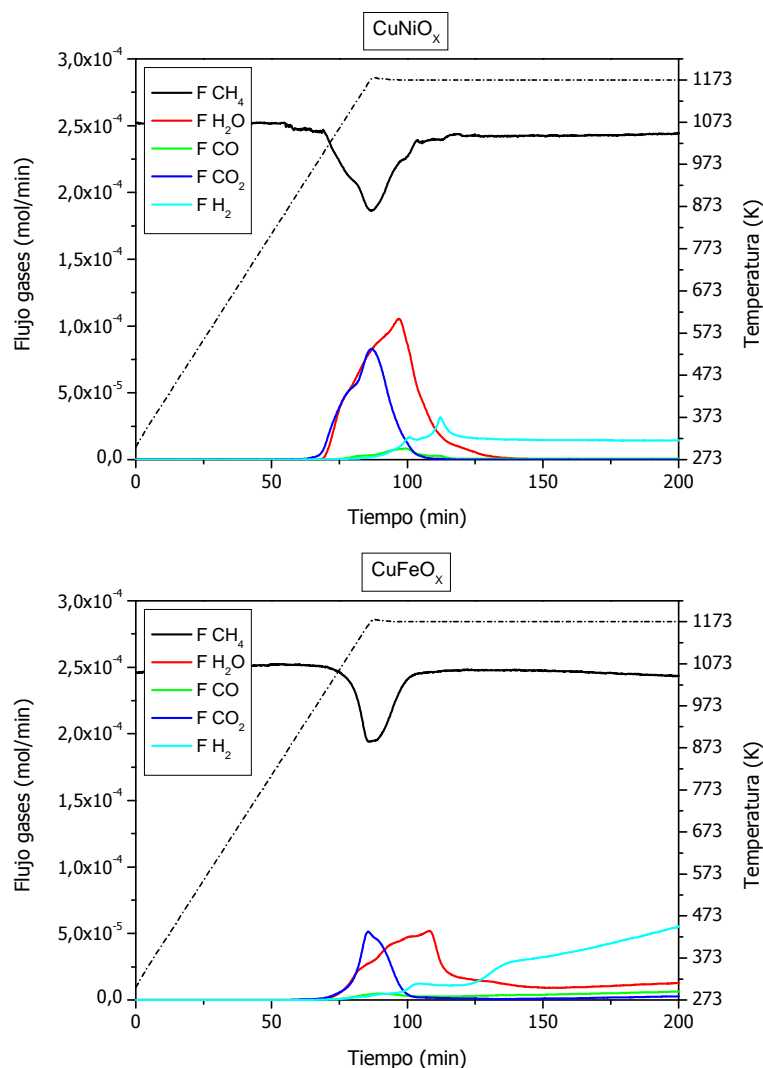


Figura 4.12. Actividad de los óxidos metálicos de referencia indicados durante los ensayos CH₄-TPR.

Atendiendo, inicialmente, a la temperatura del comienzo de la reacción, se puede decir que los dos sistemas muestran una facilidad similar para la oxidación de metano pues en ambos casos la reacción parece comenzar temperaturas semejantes: ~923 K y ~990 K, para CuNiO_x y CuFeO_x, respectivamente. Probablemente este fenómeno se deba a la reducción, en primera instancia, de partículas de CuO (comunes en ambos, según los datos de caracterización presentados en la sección anterior) en los dos casos. El análisis de la conversión

exhibida por ambas muestras revela que la actividad de los óxidos metálicos es semejante (3,9% para el CuNiO_x , 5,2% para el CuFeO_x). Sin embargo, la distribución de productos revela diferencias importantes, destacándose, para el sistema con Ni, cierto desplazamiento de la selectividad hacia la producción de compuestos más oxidados, efecto debido a un predominio de los procesos de oxidación completa, reacciones {3.3} y {3.4}. En cambio, para el caso del óxido mixto de cobre y hierro, se observa un desplazamiento de la selectividad, definiendo selectividad en términos de moles de producto generado frente a moles de metano consumido, hacia el hidrógeno: 55% frente a 30%. Esto podría deberse a la mayor facilidad para la reducción del Ni^{2+} en comparación con el Fe^{3+} [32,33,34], lo que provocaría, al ser el níquel en ese estado capaz de facilitar en mayor medida la reactividad del oxígeno en el óxido correspondiente, una mayor selectividad hacia las especies oxidadas a temperaturas inferiores. Efectivamente, la selectividad hacia las especies oxidadas (H_2O , CO y CO_2) muestra que para el óxido de Cu-Ni se ha consumido alrededor del 90% del oxígeno presente en la muestra, mientras que el grado de reducción alcanzado para el óxido de Cu-Fe es del 57%.

Generalmente, se asume que la oxidación parcial catalítica de metano para obtener gas de síntesis, empleando metales no-nobles como catalizadores, sigue una ruta de oxidación indirecta que consiste, inicialmente, en la transformación del metano en CO_2 y H_2O (etapa exotérmica), seguida de las reacciones de reformado para producir CO y H_2 (etapa endotérmica) [35]. Estas últimas se ven favorecidas en presencia de metales reducidos como el níquel [36]. Sin embargo, en las condiciones empleadas, la aparición de CO y H_2 también puede atribuirse, al menos en parte, a reacciones de oxidación parcial del metano favorecidas por una reducción en la disponibilidad del oxígeno superficial del catalizador oxidado [37]. En cualquier caso, en los gráficos de la figura 4.12 puede advertirse cómo los dos sistemas siguen un modelo similar a lo observado en las condiciones anteriormente expuestas, siendo los productos procedentes de la reacción de oxidación completa, {3.3} y {3.4}, los primeros en aparecer para, seguidamente, surgir los compuestos derivados de los procesos de reformado, {3.11}-{3.13}, y/o oxidación parcial, {3.5}. Las causas de este comportamiento pueden atribuirse a tres fenómenos complementarios: el aumento de la temperatura que favorece las reacciones endotérmicas: {3.11}-{3.13}, la más o menos temprana aparición (como consecuencia de la reducción *in situ* de los sistemas bajo el metano diluido) de las especies activas para las distintas reacciones; a saber: las especies metálicas, ya que son éstas las más activas en la

descomposición catalítica del metano [38,39] y/o a la disponibilidad y accesibilidad del oxígeno superficial en la muestra, puesto que una mayor presencia o un mejor acceso al oxígeno superficial favorecerá las reacciones de oxidación completa mientras que un déficit de oxígeno, o un peor acceso a éste, en el sistema hará que sea más probable la oxidación parcial [37,40].

Seguidamente, se realiza un análisis en profundidad de los productos para ambos óxidos metálicos, con el fin de determinar el papel que desempeñan las diferentes especies que intervienen durante el transcurso del ensayo CH₄-TPR. De este modo, para el CuNiO_x, se observa como el pico máximo de actividad se alcanza para la temperatura máxima empleada en el ensayo: 1173 K (véase evolución de la señal de metano en la figura 4.12). Este máximo consumo de metano coincide con la máxima producción de CO₂ y con una producción abundante de agua. Sin embargo, apenas ha comenzado la producción de H₂ y CO. Se conoce bien que el CuO activa la molécula de metano logrando su reducción a través de reacciones de oxidación completa [41] y, por otra parte, el Cu metálico no favorece la activación del metano [41,42]. Esto indica que la activación del CH₄ a temperaturas inferiores a 1023 K (temperatura a la cual aparecen pequeñas cantidades de hidrógeno y monóxido de carbono) se está produciendo, principalmente, en las partículas de CuO. La aparición de dichas cantidades de H₂ y CO a partir de 1023 K indica la participación de otros centros en la activación de metano, lo cuales favorecen la aparición de reacciones de reformado u oxidación parcial. A raíz de lo comentado en el párrafo anterior, la aparición de dichas especies implicará la reducción de partículas del óxido mixto de Cu-Ni, lo que llevará asociado la aparición de especies metálicas de Ni que favorecen dichas reacciones [41,43].

Ya en el tramo isoterma a 1173 K, pueden diferenciarse varias etapas. Hay una primera etapa en la cual se produce un descenso en la producción de CO₂, mientras que CO, H₂ y agua experimentan un aumento. Durante ésta, la activación de metano se produce, mayoritariamente, sobre el óxido mixto de Cu-Ni (terminándose, además, de reducir el CuO), lo que provocará un aumento de la selectividad hacia la producción de: H₂, CO y H₂O. Puede verse cómo la señal de CO va asociada a la de H₂, alcanzando ambas señales un máximo al mismo tiempo. La duración de esta etapa viene determinada porque se haya alcanzado el máximo grado posible de reducción de los óxidos. Debido a lo cual, tras alcanzar producciones máximas las especies oxidadas H₂O y CO experimentan un descenso en su producción. Como quiera que el Ni metálico favorece en mayor medida la

activación de metano respecto del NiO [41], aun cuando se ha agotado el oxígeno activo en la muestra, puede observarse un nuevo aumento en la producción de H₂ que, en este caso, no lleva asociado más que una ligerísima producción de CO, por lo que puede suponerse que la presencia de Ni metálico, en condiciones altamente reductoras (i.e.: con una disponibilidad y/o accesibilidad al oxígeno), favorece la activación del metano dando lugar a la reacción de pirólisis, como ya se había mencionado anteriormente. Esta producción de H₂ se mantiene constante hasta el final del experimento. No obstante, no puede descartarse que en esta actividad residual no estén también involucradas ciertas especies de carbón depositado [44].

Por su parte el CuFeO_x comienza a reaccionar de igual modo que el CuNiO_x, esto es, se produce la activación del metano por parte del CuO para formar agua y dióxido de carbono. Sin embargo, en este caso aparecen de forma simultánea CO₂, CO, H₂O y H₂, lo que indica que el óxido mixto de Cu-Fe se está reduciendo desde el principio. Para este sistema cabría esperar la participación de, además de las ya citadas reacciones de oxidación completa y parcial y de reformado, la reacción de desplazamiento de gas de agua {3.16}, puesto que son catalizadores de Fe-Cu y Fe-Cr los empleados comercialmente para esta reacción [45]. Al igual que en el caso anterior, el máximo consumo de metano se alcanza con la temperatura máxima del experimento e, igualmente, coincide con la máxima producción de CO₂. Para el óxido de hierro las referencias bibliográficas indican que la reducción del Fe₂O₃ con metano puede involucrar las siguientes etapas: Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO → α-Fe + Fe₃C [34,46], siendo las dos últimas especies en aparecer las más activas en la descomposición catalítica del metano [38]. Esto parece ser lo que ocurre en este caso en el cual, al principio, se produce la reducción total del óxido de cobre y una reducción parcial del óxido mixto, hasta llegar a un estado de oxidación intermedio, Fe₃O₄, el cual posee cierta actividad, para posteriormente continuar la reducción hasta dar lugar a la formación de las especies α-Fe y/o Fe₃C lo que conlleva el aumento en la producción de especies procedentes de las reacciones {3.5} y {3.13} observado en la figura.

Respecto de la actividad mostrada por los óxidos cerámicos, estos sistemas presentan una capacidad superior para la activación del metano que permite alcanzar una mayor conversión total. Sin embargo, los óxidos metálicos activan el metano a temperaturas más elevadas. Una diferencia importante es la mayor selectividad mostrada por los óxidos metálicos hacia la producción de CO y H₂, debido a la mayor activación del metano producida por las especies metálicas

reducidas Ni^0 y Fe^0 (o FeO). Éstas favorecen, en mayor medida que los óxidos cerámicos, las reacciones de reformado, oxidación parcial y pirólisis.

4.3. Caracterización de los materiales usados

4.3.1. Caracterización de los depósitos de carbono

Con el fin de caracterizar la posible deposición de especies carbonosas durante la interacción con metano en el transcurso de los ensayos CH₄-TPR, se empleará la oxidación a temperatura programada (TPO) como técnica de caracterización *in situ* (ensayos realizados inmediatamente después al ensayo CH₄-TPR empleando el mismo equipo, ver Experimental). El uso de esta técnica permitirá, al someter a la muestra una corriente de oxígeno diluido en un gas portador inerte, extraer información sobre los residuos carbonosos depositados sobre la muestra mediante el análisis del perfil de la curva del CO₂ producido en el correspondiente proceso de combustión.

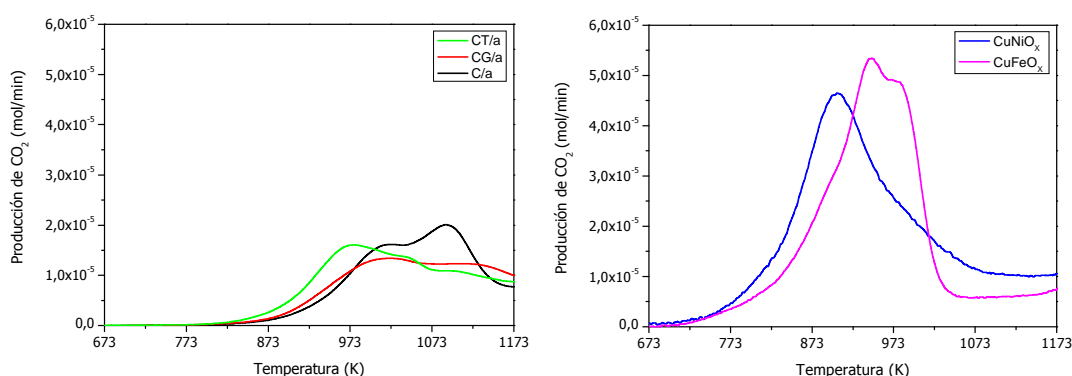


Figura 4.13. Producción de CO₂ durante los ensayos de TPO para los óxidos cerámicos (izquierda) y metálicos (derecha).

En la figura 4.13 puede observarse la diferente evolución que sigue el CO₂ en los ensayos TPO para los óxidos cerámicos y bimetálicos de referencia. En ambos casos la cantidad generada de residuos ha sido baja, siendo en los óxidos metálicos aquellos sobre los que se ha observado una mayor deposición. Esto será debido principalmente a la mayor facilidad de los metales para la rotura del enlace C-H, que produce el aumento en la actividad observado, y a la capacidad de los óxidos cerámicos para gasificar especies carbídicas depositadas sobre la superficie de la muestra. Otro factor relevante que se puede extraer mediante este estudio es la diferente naturaleza de las especies carbonosas generadas. Así, mientras los óxidos cerámicos parecen generar todos ellos esencialmente el mismo tipo de residuos, pues se eliminan a temperaturas similares (>973 K), los óxidos metálicos presentan ciertas divergencias. El CuNiO_x favorece primordialmente la deposición de especies

con una menor estabilidad térmica, presentando un máximo en torno a 885 K, por el contrario, el perfil del flujo de CO₂ para el CuFeO_x aparece desplazado ligeramente hacia temperaturas más elevadas, siendo la producción total de CO₂ prácticamente la misma.

4.3.2. Caracterización morfológica, estructural y textural tras TPO

4.3.2.1. Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X de los materiales usados (y expuestos al aire a temperatura ambiente) permiten observar la estructura cristalográfica de los sistemas tras haber sido sometidos al ciclo de ensayos redox aplicado sobre los materiales. De este modo, la figura 4.14 muestra los difractogramas de ambos óxidos metálicos tras haber sido sometidos al ensayo CH₄-TPR y subsiguientemente al ensayo TPO.

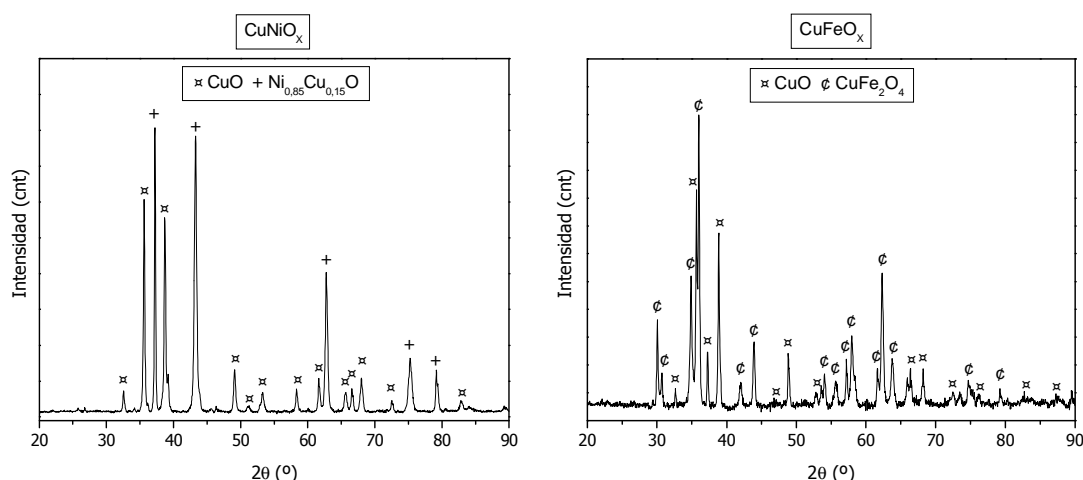


Figura 4.14. Difractogramas de los óxidos metálicos de referencia tras los ensayos TPO mostrados en la fig. 4.13. Fases cristalinas presentes: (x) CuO; (+) Ni_{0.85}Cu_{0.15}O; (c) CuFe₂O₄.

Se observa cómo ambos óxidos han recuperado las estructuras cristalográficas que poseían antes de la reacción, mostrando incluso, para el caso del CuNiO_x, la misma distorsión mencionada anteriormente que otorgaba al pico perteneciente al plano (111) la intensidad máxima del patrón de difracción. Si bien la relación de intensidades entre este pico y el correspondiente al plano (200) se ha reducido ligeramente, lo que podría indicar cierta modificación de la estructura aunque es tan leve que no puede confirmarse mediante esta técnica.

Tabla 4.8. Tamaño medio de cristal para los óxidos metálicos de referencia obtenidos a partir de los difractogramas de la fig. 4.14.

| Muestra | t (nm) | | |
|--------------------|--------|---|----------------------------------|
| | CuO | Cu _{0,85} Ni _{0,15} O | CuFe ₂ O ₄ |
| CuNiO _x | 45,6 | 70,0 | - |
| CuFeO _x | 34,8 | - | 41,6 |

Se aprecia, además, en la tabla 4.8 cómo tras la reacción con metano y la posterior reoxidación, ocurre un aumento del tamaño de cristal en ambos sistemas. Este hecho puede atribuirse a la más que probable sinterización de las partículas metálicas correspondientes durante el ensayo CH₄-TPR.

4.3.2.2. Área BET

Los materiales parecen presentar únicamente microporosidad, ya que los valores obtenidos para la isoterma de N₂ se encuentran fuera del límite de resolución de la técnica.

4.4. Discusión general sobre relación estructura/actividad de los materiales de referencia

4.4.1. Relación estructura/actividad de los óxidos de cerio

La caracterización físico-química de los óxidos de cerio mediante las técnicas de área BET, XRD y espectroscopía Raman ha puesto de manifiesto cómo la incorporación sustitucional de los elementos Gd o Tb en la red fluorita del CeO_2 favorece la obtención de cristales de menor tamaño medio y estabiliza significativamente el área superficial específica de los óxidos mixtos, en buen acuerdo con la bibliografía existente al respecto [22,47]. Hay que destacar, además, el aumento de la concentración de defectos (i.e.: vacantes aniónicas) experimentado por los óxidos a los que se ha añadido dichos dopantes lantánidos. El aumento de defectos superficiales estará también relacionado con el descenso del tamaño de cristal anteriormente mencionado [22]. De hecho, la estimación cuantitativa realizada en la sección 4.1.1.1.2 muestra cómo la concentración de vacantes para el CT/a es sólo ligeramente superior a la que presenta el CG/a, lo que concuerda bien con el similar tamaño medio de cristal mostrado por ambos óxidos.

En el CeO_2 , la activación del metano ocurre a través de las especies activas de oxígeno superficial. Principalmente, el metano interacciona con los aniones de oxígeno superficial: oxígeno coordinativamente insaturado (CUS) y oxígeno de la red, como puede verse en la figura 4.15 [48].

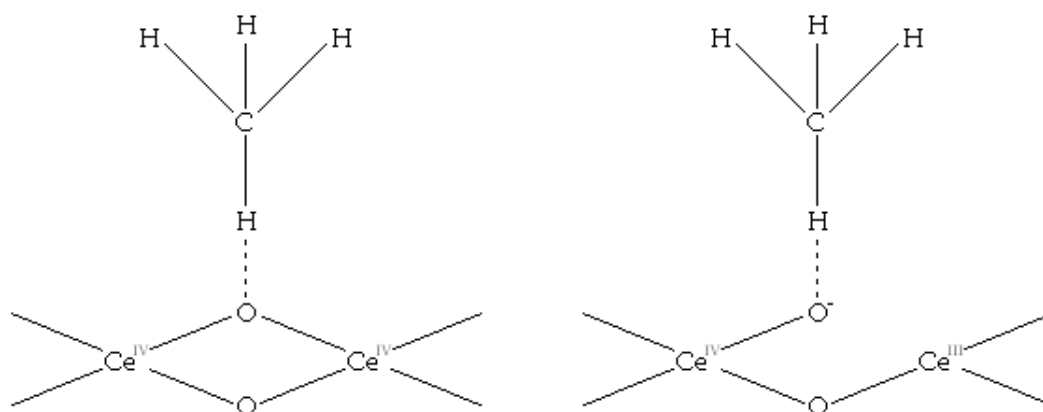


Figura 4.15. Esquema de la adsorción de metano sobre dos sitios activos diferentes: izquierda: oxígeno de la red, derecha: CUS.

La interacción del metano con el oxígeno CUS es más fuerte que la existente con el oxígeno de la red [49], por lo que se supone que son precisamente estos

oxígeno CUS las especies encargadas de la activación del metano en los óxidos de cerio dopado [50].

En los experimentos CH₄-TPR realizados, la actividad catalítica para la oxidación de metano parece estar relacionada con la facilidad del oxígeno superficial (CUS) para activar la molécula de metano, y una vez que éste reacciona y abandona la superficie, con la capacidad del oxígeno procedente del *bulk* para ocupar las vacantes creadas. Aunque la actividad catalítica mostrada por todos los sistemas ha sido baja, ambos catalizadores dopados con Gd o Tb han mostrado una mejora en su capacidad oxidativa. La mayor concentración de vacantes aniónicas y la mayor área superficial expuesta, que produce un aumento del número de sitios activos para la activación del metano, y la mejora de la movilidad de los iones óxido, que favorecerá el acceso del oxígeno del *bulk* a la superficie, serán las causantes de este comportamiento. Estos resultados son coherentes con el comportamiento mostrado por catalizadores de similares características [22].

4.4.2. Relación estructura/actividad de los óxidos metálicos

La caracterización físico-química de los óxidos metálicos ha revelado la fuerte interacción existente entre los elementos constituyentes en estos materiales, llegándose a observar la formación de óxidos mixtos entre los metales presentes (Cu-Ni y Cu-Fe). Por otra parte, las elevadas temperaturas han producido una fuerte sinterización que ha provocado una reducción importante del área específica de los sistemas. Respecto a los tamaños medios de cristal, ha sido el óxido CuNiO_x el que ha mostrado un mayor tamaño.

Los ensayos de actividad redox/ catalítica han mostrado que para los óxidos metálicos de referencia no se existe un vínculo tan relevante entre la actividad y la accesibilidad al oxígeno, como el observado para los óxidos de cerio. Esto es debido a que el Ni y Fe en estado metálico son capaces activar el metano de forma más eficiente.

Durante los ensayos de actividad para el CuNiO_x ha podido observarse cómo la reducción del CuO produce la oxidación completa de metano, sin que se haya advertido la presencia de CO, ni H₂. Mientras que la activación de metano sobre el óxido mixto de Cu-Ni, parece generar, en un primer estadio, la oxidación

completa y, una vez que se consume el oxígeno superficial, están favorecidas las reacciones de reformado y oxidación parcial.

Por su parte, en los ensayos CH₄-TPR para el CuFeO_x desde el comienzo de la reacción ha podido apreciarse la participación del óxido mixto de Cu-Fe en la activación del metano, dada la aparición productos procedentes de reacciones de reformado u oxidación parcial. Además, ha podido verse cómo la reducción del CuFe₂O₄ se produce de forma secuencial, siendo el Cu el primero en reducirse, para más tarde, reducirse el Fe₂O₃. Teniendo en cuenta el tamaño medio de las partículas de ambos óxidos, CuNiO_x y CuFeO_x, el óxido de Cu-Fe debería presentar una mayor facilidad de reducción debido a que posee una mayor superficie expuesta y, por tanto, ofrecerá un mejor acceso al oxígeno. Sin embargo, esto no ocurre así, siendo el CuNiO_x el que mayor grado de reducción parece alcanzar. Este hecho sugiere una diferencia significativa en la facilidad de reducción del óxido mixto CuFe₂O₄ respecto al óxido mixto de Ni_{0,85}Cu_{0,15}O. Estrella *et al.* [51] observaron la menor reducibilidad del óxido mixto CuFe₂O₄ respecto de los respectivos óxidos aislados (i.e.: CuO y Fe₂O₃). Ellos atribuyen este comportamiento a la mayor interacción metal-oxígeno-metal que favorece la estabilidad de los iones oxidados en el óxido mixto [51]. Parece ser que en este caso sucede de igual modo, siendo el óxido mixto de Cu-Ni más inestable que el correspondiente óxido de Cu-Fe.

Capítulo 5.

Cermets

En el capítulo anterior, se ha constatado que la incorporación de Gd o Tb a la red fluorita del óxido de cerio mejora las características de éste para la oxidación de metano. Ésta mejora del comportamiento se ha atribuido a la estabilización del área específica superficial y al aumento del número de vacantes aniónicas extrínsecas, que tienen como efecto una mayor activación del metano. Por su parte, los óxidos metálicos de referencia han mostrado una mayor actividad catalítica, lo que provoca un incremento de la conversión de metano. Este mejor comportamiento se debe fundamentalmente a la mayor capacidad de los elementos metálicos (Ni y Fe), tanto en estado oxidado como reducido, para la activación de la molécula de metano.

Una vez explorado el comportamiento de los componentes de las diferentes configuraciones por separado, fase metálica y cerámica, se procede al análisis de los *cermets* formados por la unión de ambas fases. Este estudio tiene como objetivo la interpretación de las sinergias que pudieran surgir al unir, durante la preparación, las distintas partes constituyentes. Se examinarán inicialmente los sistemas monometálicos para abordar, posteriormente, el efecto que sobre la actividad tiene la adición del segundo componente metálico.

Cermets monometálicos

5.1. Caracterización de los materiales frescos

5.1.1. Cermets monometálicos de Ni

5.1.1.1. Caracterización morfológica, composicional y estructural

5.1.1.1.1. Composición química

En la tabla 5.1 puede verse la composición química obtenida mediante TXRF, expresada en relaciones másicas, de los *cermets* calcinados a 1223 K.

Tabla 5.1. Composición química de los *cermets* monometálicos de Ni.

| Muestra | Relaciones másicas experimentales | | Relaciones másicas nominales | |
|---------|-----------------------------------|---------------|------------------------------|---------------|
| | Ni/Ce | Gd/Ce o Tb/Ce | Ni/Ce | Gd/Ce o Tb/Ce |
| Ni-C/a | 0,26 | - | 0,30 | - |
| Ni-CG/a | 0,30 | 0,09 | 0,33 | 0,12 |
| Ni-CT/a | 0,34 | 0,23 | 0,37 | 0,27 |

En todos los casos los valores obtenidos experimentalmente se ajustan a los valores nominales.

5.1.1.1.2. Difracción de rayos X

La figura 5.1 muestra los difractogramas de rayos X para los compuestos monometálicos de Ni calcinados a 1223 K.

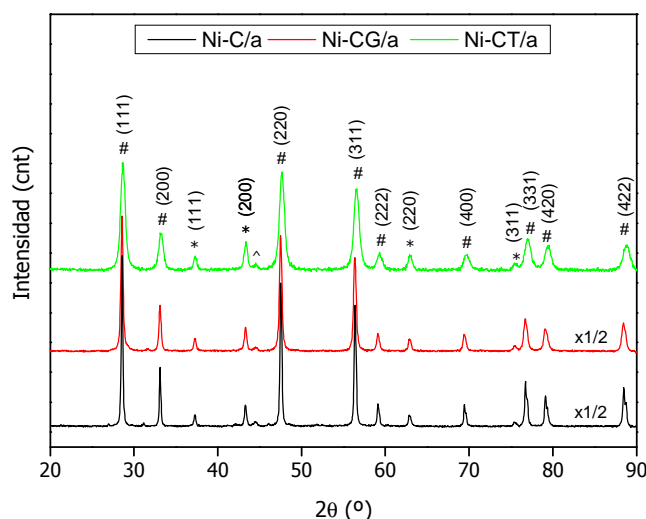


Figura 5.1. Difractogramas de rayos X de las muestras indicadas. Fases cristalinas presentes: (#) fluorita, CeO_2 u óxidos mixtos relacionados; (*) NiO (se indican para las dos anteriores los correspondientes índices de Miller); (^) Ni, perteneciente al portamuestras.

La elevada temperatura de calcinación empleada favoreció, al igual que en los casos anteriores, un elevado grado de cristalinidad en las muestras como se advierte en la intensidad y anchura de los picos de difracción detectados. Los picos de difracción observados en los tres *cermets* corresponden a planos cristalinos del óxido de cerio con estructura fluorita (JCPDS 34-394) y a cristales de NiO (JCPDS 47-1049).

No se observan, para ninguno de los compuestos, picos pertenecientes a fases cristalinas de Gd o Tb. No obstante, para estos sistemas dopados, puede verse un ensanchamiento y/o desplazamiento de los picos de difracción asignados a la fase fluorita. Este efecto ya se describió en la sección 4.1.1.1.2. A partir de las simulaciones realizadas sobre los difractogramas de la figura 5.1 se han extraído los parámetros de red. Posteriormente, se ha calculado el tamaño medio de cristal mediante la ecuación de Scherrer. Los resultados se muestran en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Resumen de los parámetros obtenidos a partir de los XRD de la figura 5.1 para los *cermets* indicados.

| Muestra | Fase fluorita | | NiO | |
|---------|---------------|--------|-------|--------|
| | a (Å) | t (nm) | a (Å) | t (nm) |
| Ni-C/a | 5,410 | 42,4 | 4,179 | 38,4 |
| Ni-CG/a | 5,415 | 27,1 | 4,179 | 31,5 |
| Ni-CT/a | 5,396 | 13,6 | 4,179 | 19,8 |

Al igual que ocurría para los óxidos de cerio de referencia, la incorporación de Gd o Tb a la composición produce una reducción del tamaño de cristal de las

fases presentes en el *composite*. Esta disminución se deberá, probablemente, a un balance de diferentes efectos incluyendo la desestabilización de la red por la presencia de vacantes aniónicas y los cambios en la energía de Madelung asociados a la introducción de los cationes dopantes; en cualquier caso, los resultados obtenidos van en la misma línea que lo observado en trabajos anteriores [52,53,54]. Atendiendo, a continuación, al parámetro de red de la fase fluorita, no se observan diferencias importantes para los *cermets* de Ni-C/a y Ni-CG/a respecto de los valores obtenidos para dichos óxidos de referencia teniendo en cuenta el error experimental. El valor de este parámetro sugiere la segregación del óxido metálico en ambos catalizadores. Sin embargo, la presencia de NiO parece afectar en cierta medida al óxido de cerio dopado con Tb, para el cual se aprecia un aumento del parámetro de red respecto del valor obtenido para el óxido CT/a. En principio, podría descartarse la introducción de iones Ni^{2+} a la red fluorita del óxido de cerio, ya que al tener un menor radio iónico ($\text{Ni}^{2+} = 0,68 \text{ \AA}$) su incorporación sustitucional en la red provocaría un descenso del parámetro de red, si bien sería necesario un análisis en mayor profundidad. De esta manera, la variación del parámetro de red para el *cermet* con Tb se atribuirá, al igual que se ha realizado en el capítulo anterior, al incremento de la concentración de especies Tb^{3+} las cuales, al presentar un mayor radio iónico que Ce^{4+} y Tb^{4+} , provocarán una expansión de la red. A la vez, esto tendrá un efecto sobre la concentración de defectos, esperándose un aumento del número de vacantes aniónicas.

5.1.1.1.3. Espectroscopía Raman

En la figura 5.2 se muestran los espectros Raman para los *cermets* monometálicos de Ni calcinados a 1223 K.

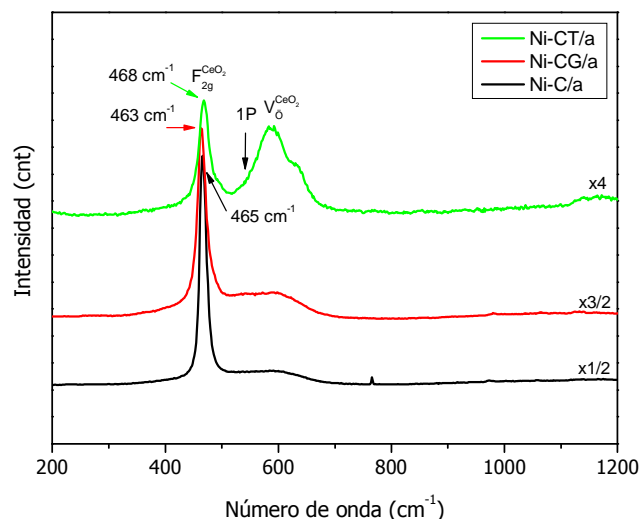


Figura 5.2. Espectros Raman de los *cermets* monometálicos de Ni indicados.

A primera vista, se observa el pico asociado al modo vibracional permitido triplemente degenerado F_{2g} perteneciente al CeO_2 . El análisis en detalle de estos picos revela desplazamientos en sus máximos respecto de las posiciones observadas para los óxidos de cerio de referencia (véase figura 4.2). Además, al igual que ocurría para los óxidos cerámicos, la introducción de Gd o Tb en la composición genera desplazamientos, de similar magnitud, en dicha banda (-2 y +3 para Ni-CG/a y Ni-CT/a, respectivamente) respecto de la posición que presenta para el *cermet* Ni-C/a. Estos desplazamientos podrían estar indicando la incorporación de cationes de Ni en la estructura fluorita del CeO_2 . Mediante XRD, únicamente ha podido observarse una modificación relevante de los parámetros cristalográficos para el *cermet* Ni-CT/a. Si bien en ese caso la variación observada del parámetro de red va en sentido contrario al esperado para esta clase de fenómenos. Debido a todo esto, cabría esperar que, de existir, dicha incorporación no fuera de carácter significativo.

Así mismo, puede apreciarse la banda en torno a 596 cm^{-1} relacionada con las vacantes aniónicas en la red cristalina del óxido cerámico. Se observa, al igual que ya se ha visto en el capítulo anterior, cómo para una concentración de vacantes similar, la intensidad de dicha banda para el *cermet* con Tb es mucho mayor que la de la muestra que contiene Gd, lo que indica el mayor desorden de la red cristalina para ese compuesto.

En relación a la presencia de óxidos de Ni, únicamente parece observarse un hombro débil asociado a la excitación de primer orden, en torno a 540 cm^{-1} (ver sección 4.2.1.1.3). La ausencia de picos de intensidad apreciable podría estar indicando la difusión de parte del NiO bajo una capa superficial de óxido de cerio

[55] o la formación de una solución sólida con éste [56], si bien la gran anchura del pico esperado para este compuesto y su débil intensidad en relación con los picos propios de la fase fluorita no permiten extraer conclusiones definitivas en este sentido.

En cualquier caso, como se ha citado anteriormente, en base a los resultados de Raman y XRD que muestran modificaciones de carácter menor por la presencia de níquel en la formulación, los datos apuntan a que la mayor parte del níquel no se introduce en la estructura fluorita sino que aparece segregado en forma de pequeñas partículas de NiO (Figura 5.1). Las dificultades para la introducción del níquel en la estructura fluorita del óxido de cerio han sido puestas recientemente de manifiesto en un trabajo reciente que analiza óxidos mixtos de Ce y Ni preparados mediante microemulsión y calcinados a 773 K [57]. Ese trabajo apunta, en base al estudio XRD realizado con radiación sincrotrón, a que existe un límite de solubilidad para los cationes Ni^{2+} en torno al 10%, si bien en el caso de las citadas muestras calcinadas a 773 K se observan desplazamientos claros al rojo ($\sim 15\text{-}20\text{ cm}^{-1}$) en la banda Raman principal de la estructura fluorita. En el presente trabajo se observan desplazamientos en esa banda de muy inferior magnitud, lo que apunta a que el tratamiento de calcinación de alta temperatura (1223 K) realizado favorecería la segregación del níquel en forma de NiO.

5.1.1.2. Caracterización textural

5.1.1.2.1. Área BET

El área específica mostrada por los *cermets* monometálicos de Ni calcinados a 1223 K fue de 5, 7 y 6 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para Ni-C/a, Ni-CG/a y Ni-CT/a, respectivamente. Respecto de los óxidos cerámicos de referencia, la introducción de Ni en la composición provoca un descenso del área superficial. Sin embargo, se observa un aumento del valor de este parámetro en relación a los *cermets* a los que únicamente se les añadió Cu (fuera del límite de resolución de la técnica en todos los casos) [58]. Esto es consistente con la menor sinterización que sufre el Ni al ser sometido a elevadas temperaturas [58,59].

5.1.2. *Cermets* monometálicos de Fe

5.1.2.1. Caracterización morfológica, composicional y estructural

5.1.2.1.1. Composición química

En la tabla 5.3 puede verse la composición química de los *cermets* calcinados a 1223 K obtenida mediante TXRF.

Tabla 5.3. Composición química de los *cermets* monometálicos de Fe.

| Muestra | Relaciones másicas experimentales | | Relaciones másicas teóricas | |
|---------|-----------------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|
| | Fe/Ce | Gd/Ce o Tb/Ce | Fe/Ce | Gd/Ce o Tb/Ce |
| Fe-C/a | 0,28 | - | 0,30 | - |
| Fe-CG/a | 0,31 | 0,09 | 0,33 | 0,12 |
| Fe-CT/a | 0,35 | 0,24 | 0,37 | 0,27 |

Al igual que en el caso de los *composites* monometálicos de Ni, la composición de los materiales preparados es básicamente análoga a la nominal.

5.1.2.1.2. Difracción de rayos X

La figura 5.3 muestra los difractogramas de rayos X para los *cermets* de Fe calcinados a una temperatura de 1223 K.

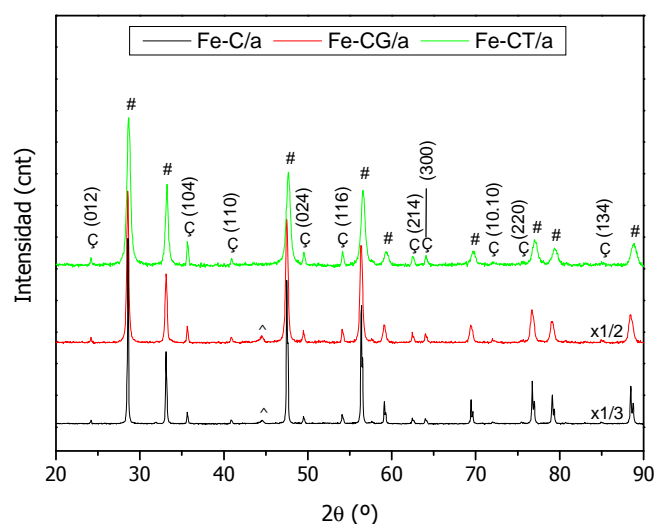


Figura 5.3. Difractogramas de rayos X de las muestras indicadas. Fases cristalinas presentes: (#) fluorita, CeO_2 y óxidos mixtos relacionados; (c) hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (se indican para las dos anteriores los correspondientes índices de Miller); (^) Ni, perteneciente al portamuestras.

Al igual que en los casos anteriores, el tratamiento térmico favoreció que las muestras alcanzasen una cristalinidad elevada. Así mismo, no se ha observado ninguna reflexión atribuible a la generación de compuestos segregados de Gd o Tb.

El difractograma indica que en todos los *cermets*, las especies presentes alcanzaron el mayor estado de oxidación. Los picos de difracción observados en los tres *cermets* se atribuyen al óxido de cerio con estructura cúbica fluorita (JCPDS 34-394) y al óxido de hierro (III) con estructura hematita (JCPDS 79-1741).

En la tabla 5.4 se muestran los resultados del análisis de los parámetros de red para los diferentes *cermets*, calculados a partir de los difractogramas de la figura 5.3.

Tabla 5.4. Resumen de los parámetros obtenidos a partir de los XRD de la figura 5.3 para los *cermets* indicados.

| Muestra | Fase fluorita | | α -Fe ₂ O ₃ | | |
|---------|---------------|--------|--|--------|--------|
| | a (Å) | t (nm) | a (Å) | c (Å) | t (nm) |
| Fe-C/a | 5,411 | 68,0 | 5,036 | 13,750 | 71,9 |
| Fe-CG/a | 5,414 | 32,4 | 5,036 | 13,748 | 66,8 |
| Fe-CT/a | 5,397 | 18,6 | 5,034 | 13,742 | 47,5 |

La tendencia observada para el tamaño de cristal de la fase fluorita vuelve a ser la misma; la presencia de Gd o Tb hace disminuir el tamaño de cristal en ambas fases. Respecto a este parámetro cabe señalar dos fenómenos observados, en primer lugar, el aumento del tamaño de cristal de la fase fluorita calculado para el *cermet* Fe-C/a respecto al obtenido para su homólogo con Ni (Ni-C/a); y, además, el mayor tamaño de cristal que presenta la fase hematita, respecto del observado para los cristales de NiO. En ambos casos la diferencia observada en el valor de este parámetro podría estar indicando una segregación de las fases, quizá de forma más evidente que en el caso anterior, lo que favorecería, a la vez, la sinterización de ambas fases. El análisis de los parámetros de red de la fase fluorita para estos *cermets*, muestra valores muy similares a los obtenidos para los *cermets* monometálicos de Ni.

En cualquier caso, tanto con níquel como hierro, siguiendo la discusión de la sección anterior, los efectos observados sobre la estructura de los materiales respecto a los óxidos de referencia (Capítulo 4) son de baja relevancia, lo que indica que la mayor parte de cualquiera de ellos aparece segregada en forma de los correspondientes óxidos individuales. Por otro lado, como en el caso del *composite* análogo con níquel, el parámetro de red de la fase fluorita del *cermet* Fe-CT/a estaría

indicando la presencia de una mayor concentración de vacantes aniónicas con respecto al óxido cerámico. Resulta complejo analizar las causas de este comportamiento aunque no puede descartarse completamente la posibilidad de que en este caso esté favorecida la introducción, al igual que ocurría para el Ni, de cierta cantidad de Fe^{3+} en la estructura fluorita, que provocaría la reducción del Tb^{4+} para mantener la electroneutralidad de la red.

5.1.2.1.3. Espectroscopía Raman

En la figura 5.4 pueden identificarse modos Raman pertenecientes a las dos especies oxidadas anteriormente descritas por XRD.

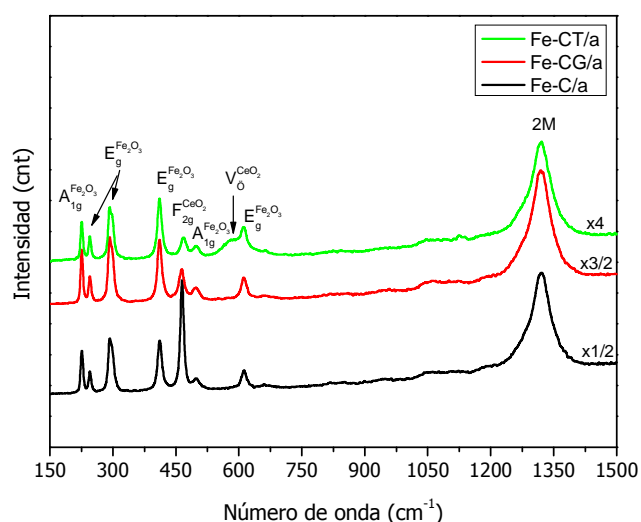


Figura 5.4. Espectros Raman de los *cermets* monometálicos de Fe indicados.

Los espectros Raman confirman que la estructura del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ corresponde a la hematita [60], con picos predominantes (asignación de modos vibracionales para el enlace Fe-O) a, aproximadamente, 226 cm^{-1} (A_{1g}), 292 cm^{-1} (E_g), 411 cm^{-1} (E_g). También pueden identificarse otras bandas fonónicas permitidas alrededor de 245 cm^{-1} (E_g) y 613 cm^{-1} (E_g), aunque éstas de menor intensidad. Por último, aparece una banda de gran intensidad a 1320 cm^{-1} que podría estar relacionada con la dispersión de 2 magnones (2M) en este compuesto [61].

Del mismo modo que se ha realizado en anteriores apartados (Capítulo 5, sección 5.1.1.1.3), el pico en torno a 465 cm^{-1} (F_{2g}) se atribuye al único modo permitido triplemente degenerado de la estructura fluorita del CeO_2 (u óxido mixto isoestructural). En este caso la presencia de Fe^{3+} atenúa, la intensidad de este modo vibracional debido a la co-absorción de la radiación láser [62], por lo que se hace

más complicado estudiar los posibles desplazamientos en dicha banda. Aun así, los desplazamientos del modo vibracional principal del CeO_2 debidos a la adición de Gd o Tb parecen ser idénticos a los presentados por los *cermets* monometálicos de Ni, sugiriendo nuevamente que la entrada de cationes de hierro en la fase fluorita debe ser, en cualquier caso, residual. Por otra parte, la intensidad de la banda asociada a las vacantes aniónicas es relativamente baja, exceptuando el caso del *cermet* Fe-CT/a al igual que se ha podido observar en el caso del óxido de referencia CT/a y el *cermet* Ni-CT/a.

5.1.2.2. Caracterización textural

5.1.2.2.1. Área BET

El área específica mostrada por los *cermets* monometálicos de Fe calcinados a 1223 K es de 7 y 12 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para Fe-CG/a y Fe-CT/a, respectivamente. Para el *cermet* Fe-C/a el valor obtenido se encuentra fuera de límite de resolución de la técnica. La drástica reducción del área superficial en ese caso, viene a corroborar el incremento de los fenómenos de sinterización para el *cermet* de Fe y óxido de cerio puro, de acuerdo con los datos de XRD. Al igual que sucedía en el caso de los *cermets* de Ni, se observa un aumento del área superficial relacionado con la presencia de Gd o Tb en la composición.

5.2. Estudio de la actividad catalítica/redox

5.2.1. CH₄-TPR

En la figura 5.6 puede observarse el distinto comportamiento que presentan los *cermets* monometálicos de Ni y Fe al ser sometidos a la corriente de metano. A modo de referencia, se muestra en la figura 5.5 la evolución de los gases de salida para el *cermet* monometálico análogo de Cu dopado con Gd.

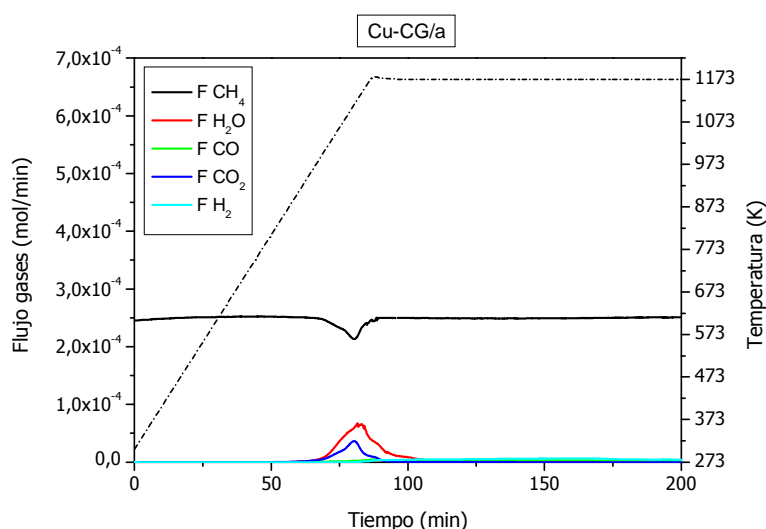
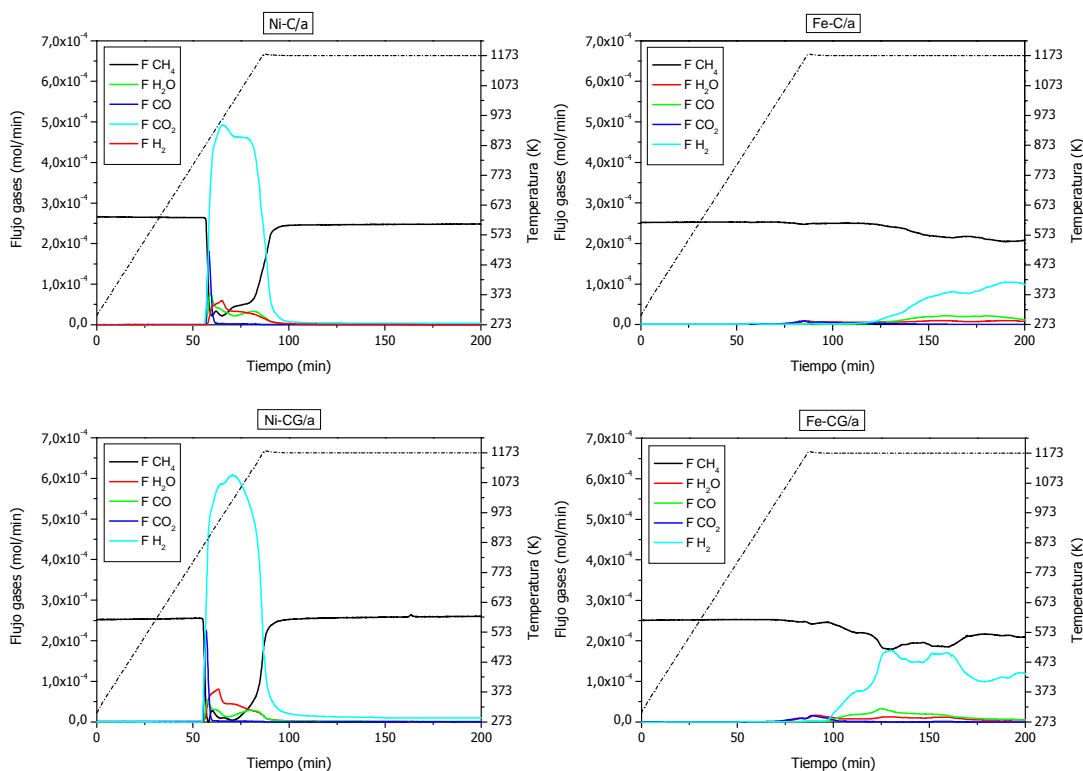


Figura 5.5. Actividad del *cermet* monometálico Cu-CG/a durante los ensayos CH₄-TPR.



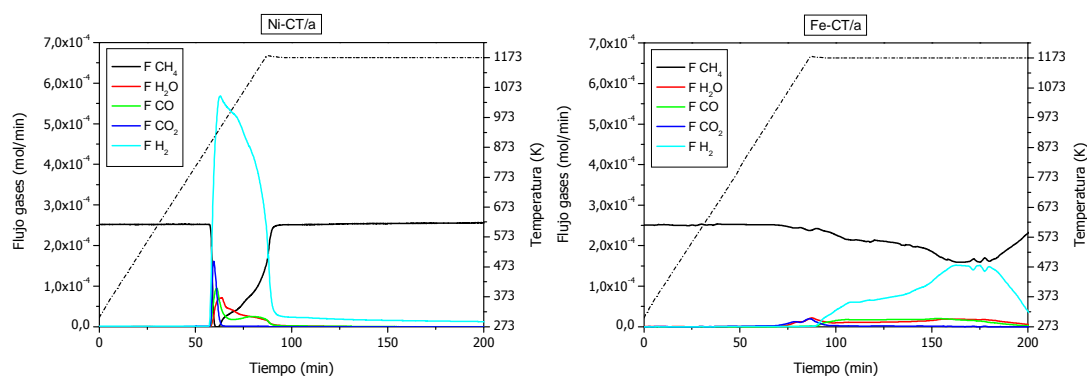


Figura 5.6. Actividad de los *cermets* monometálicos indicados durante los ensayos CH₄-TPR.

En primer lugar, se debe señalar el efecto que, sobre el comportamiento catalítico de los óxidos de cerio, tiene la introducción de elementos más refractarios y con estructuras electrónicas de capa más abierta, Ni y Fe, en comparación con el Cu. Los primeros, como es conocido [63], poseen una mayor facilidad para la ruptura del enlace C-H y, por tanto, presentan niveles de conversión de metano mayores que aquellos con Cu, lo que queda de manifiesto en la tabla 5.5:

Tabla 5.5. Efecto del metal sobre la conversión total de metano para *cermets* con igual fase cerámica (CG).

| Muestra | Conversión de CH ₄ (%) |
|---------|-----------------------------------|
| Cu-CG/a | 1,2 |
| Ni-CG/a | 15,8 |
| Fe-CG/a | 11,2 |

En cuanto a la facilidad de oxidación de metano de los sistemas mencionados en la tabla 5.5 (todos con CG en la parte cerámica), el sistema que contiene Ni es el que se muestra más activo, comenzando la reacción a una temperatura de 828 K, significativamente menor que la observada para Cu y Fe, 943 y 1054 K, respectivamente (figuras 5.5 y 5.6). Si se compara este resultado con los obtenidos para los óxidos cerámicos y metálicos de referencia, se aprecia una mejora muy notable en su actividad.

A continuación, se describen los distintos procesos que tienen lugar al emplear los diferentes *cermets* en función de la fase metálica presente. En el caso del *cermet* de cobre, la capacidad oxidativa mostrada por el sistema es muy baja, produciéndose únicamente una pequeña reducción del sistema que, posiblemente, involucra de forma mayoritaria al CuO superficial, generándose cierta cantidad de productos procedentes de la reacción de oxidación total [3.3]. Como se ha comentado en el Capítulo 4, el Cu metálico no es capaz de activar el metano, no

observándose además durante su reducción productos provenientes de las reacciones {3.5} y {3.11}-{3.13} (oxidación parcial o reformado) [41]. La pequeña cantidad apreciada de CO y H₂ en la corriente de salida del reactor se puede atribuir, por tanto, a la activación del metano por parte del Ce³⁺, proceso que ya se había observado anteriormente en el Capítulo 4. Esto indica la participación del CeO₂ en la reacción. El comportamiento observado para este *cermet* está en buena consonancia con los resultados obtenidos y los planteamientos expuestos para los óxidos de referencia en el capítulo anterior.

En los *cermets* con Ni, la activación del metano ocurre tanto en las partículas de NiO como en el Ni metálico, así como en los óxidos cerámicos. La aparición simultánea de CO₂, H₂O, CO y H₂ indica que muy probablemente estén involucradas desde el comienzo las reacciones {3.3}-{3.5} (oxidación completa y parcial), además de las ya comentadas de reformado, e incluso las reacciones {3.10} (pirólisis) y {3.16} (WGS). Esto hace que tanto la conversión como la selectividad a H₂ aumenten en gran medida en estos sistemas, como puede verse en tabla 5.6:

Tabla 5.6. Conversión total de CH₄ y selectividad a productos para los *cermets* monometálicos de Ni.

| Muestra | Conversión (%) | Selectividad (%) | |
|---------|----------------|------------------|------|
| | | H ₂ | C |
| Ni-C/a | 12,3 | 90,9 | 74,2 |
| Ni-CG/a | 15,8 | 90,9 | 80,0 |
| Ni-CT/a | 13,3 | 91,1 | 79,3 |

El rápido consumo de CO₂ observado para esta serie de catalizadores, indica la importancia que parece cobrar la reacción de reformado seco una vez alcanzado cierto grado de reducción de la fase metálica, lo que está de acuerdo con el modelo planteado anteriormente sobre la ruta seguida en la oxidación catalítica de metano (sección 4.2.2.1). Por otra parte, el aumento en la relevancia de este proceso sugiere la existencia de un cambio en el mecanismo para la activación del metano respecto de los materiales de referencia.

Por su parte, en los *cermets* de hierro puede observarse al comienzo de la reacción cierta producción de CO₂ y H₂O. En base a los resultados obtenidos en este mismo tipo de ensayos para los materiales de referencia, es probable que esta reducción del *cermet* involucre a oxígenos superficiales relacionados con ambas fases: metálica y cerámica. Seguidamente, aparecen CO, H₂ y cierta cantidad de agua, reacciones {3.5}, {3.10} y {3.16}. Tanto el CO como el H₂ se producen en cantidades bastante significativas probablemente por la generación (en el transcurso

de la reducción del sistema bajo metano) de especies de Fe^0 o Fe_3C . El H_2O producida sigue la misma evolución que el H_2 y el CO , por lo que es probable que esté relacionada con la reacción del propio H_2 con el oxígeno del *cermet*, reacción favorecida por la presencia de especies parcialmente oxidadas de hierro. En todo caso, la selectividad a H_2 , es levemente inferior para Fe-C/a, mientras que para los *cermets* que contienen Gd y Tb se mantiene en torno al 89%.

Tabla 5.7. Conversión de CH_4 y selectividad a productos para los *cermets* monometálicos de Fe.

| Muestra | Conversión (%) | Selectividad (%) | |
|---------|----------------|------------------|------|
| | | H_2 | C |
| Fe-C/a | 6,6 | 85,3 | 55,9 |
| Fe-CG/a | 11,2 | 89,7 | 67,2 |
| Fe-CT/a | 12,9 | 89,6 | 68,7 |

Puede verse, a su vez, en la figura 5.6 el efecto que tiene la introducción de los elementos lantánidos Gd o Tb en el comportamiento de los materiales. Se aprecia una mejora en la actividad mostrada por el catalizador, aumentando el grado máximo de conversión de metano hasta un valor próximo al 16%, en el caso más favorable. Despreciando el valor obtenido para el Fe-C/a, ya que este *cermet* ha presentado un valor de área superficial muy inferior al resto de muestras preparadas en este capítulo, los *cermets* de Ni han mostrado una mejor capacidad para la activación de metano, alcanzando valores más elevados de conversión para un área superficial de similar o inferior magnitud. Puede observarse, además, cómo la presencia de Gd o Tb favorece una más temprana activación del metano en los *cermets* monometálicos de Fe. Así, mientras que para el Fe-C/a la reacción no se observan signos evidentes de una producción significativa de H_2 hasta pasados 26 minutos en el tramo isoterma, para los *cermets* dopados con Gd o Tb únicamente hay que esperar 8 y 3 min, respectivamente, para poder apreciar dicho producto.

Como contrapartida al incremento de la selectividad hacia la producción de H_2 mostrada por ambas series de *cermets* respecto de los materiales de referencia y los *cermets* de Cu, se produce, a su vez, un importante aumento en la selectividad hacia la generación de depósitos de carbono. Ésta se incrementa en torno a 5 ó 15% en los sistemas de Ni o Fe, respectivamente, con la introducción de los elementos promotores Gd o Tb. La presencia de Gd o Tb en los compuestos parece favorecer la activación del metano, produciendo, desde un primer momento, la descomposición o pirólisis del metano ($\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$) sobre la superficie del *cermet*.

La tabla 5.8 muestra un balance de materia al oxígeno similar al realizado en el Capítulo 4 (sección 4.1.2.1). Para realizar este balance se han considerado los oxígenos superficiales de las caras termodinámicamente más estables para los óxidos metálicos: (1 0 0) para el NiO, (0 0 1) para el Fe₂O₃ y la (1 1 1) para el CeO₂. Además, se ha supuesto que la composición superficial es igual a la del *bulk*. Con este balance pretende conocerse de forma aproximada la influencia del oxígeno superficial respecto del oxígeno *bulk* en estos sistemas.

Tabla 5.8. Balance de materia para el oxígeno tras someter a los *cermets* indicados a los ensayos CH₄-TPR.

| Muestra | O ²⁻ superficial (mol) | O ²⁻ consumido (mol) | O ²⁻ <i>bulk</i> extraído (mol) | O ²⁻ extraído fase cerámica (mol) |
|---------|-----------------------------------|---------------------------------|--|--|
| Ni-C/a | 5,67·10 ⁻⁵ | 2,74·10 ⁻³ | 2,68·10 ⁻³ | 1,32·10 ⁻³ |
| Ni-CG/a | 8,60·10 ⁻⁵ | 3,68·10 ⁻³ | 3,59·10 ⁻³ | 2,08·10 ⁻³ |
| Ni-CT/a | 8,07·10 ⁻⁵ | 3,09·10 ⁻³ | 3,01·10 ⁻³ | 1,36·10 ⁻³ |
| Fe-C/a | - | 3,10·10 ⁻³ | - | 1,25·10 ⁻³ |
| Fe-CG/a | 1,17·10 ⁻⁴ | 3,42·10 ⁻³ | 3,30·10 ⁻³ | 1,51·10 ⁻³ |
| Fe-CT/a | 2,31·10 ⁻⁴ | 3,88·10 ⁻³ | 3,65·10 ⁻³ | 1,84·10 ⁻³ |

En la tabla 5.8 puede verse como los *cermets* que presentan elementos dopantes (Gd o Tb) consumen una mayor cantidad de oxígeno. Respecto a la participación del oxígeno superficial en la reacción, el balance de materia sugiere que éste juega un papel poco relevante, como podía preverse a tenor de los valores de área superficial específica obtenidos para ambos sistemas, procediendo del *bulk* del material el 98%, aproximadamente, del oxígeno que interviene en la reacción. Comparando los datos de la última columna de esta tabla con los presentados en la tabla 4.3 para los óxidos cerámicos, se puede apreciar claramente como la adición de los metales de transición favorece la actividad oxidativa del óxido de cerio, en buen acuerdo con trabajos existentes en la bibliografía sobre sistemas de similares características [22,64,65]

La rápida desactivación que sufren los sistemas de Ni una vez alcanzada la temperatura máxima de operación puede achacarse, al igual que ocurría anteriormente, al agotamiento del oxígeno activo del sistema. Esto provocará que los residuos carbonosos depositados no puedan ser gasificados y en consecuencia, se producirá la desactivación de la superficie del catalizador por bloqueo de los centros activos para la activación del metano. Cabe destacar de manera similar a lo observado para el óxido metálico CuFeO_x, que al menos dos de los *cermets* de hierro,

Fe-C/a y Fe-CG/a, aún presentan una actividad significativa tras 2 horas de reacción, lo que podría estar indicando una reducción más lenta del sistema o un menor grado de desactivación por parte de los depósitos de carbono generados debido a que éstos presenten diferente naturaleza.

5.3. Caracterización de los materiales usados

5.3.1. Caracterización de los depósitos de carbono

En la figura 5.7 se muestra la evolución con respecto a la temperatura de la producción de CO_2 durante los ensayos TPO posteriores a los correspondientes ensayos CH_4 -TPR en los catalizadores monometálicos de las distintas series. Parecen reconocerse hasta 4 tipos distintos de residuos depositados en función de su temperatura de gasificación. Los picos que surgen a baja temperatura, $< 673 \text{ K}$ (Zona I), pueden atribuirse a la adsorción de carbono atómico sobre partículas metálicas en estrecho contacto con el soporte lo que les conferirá una alta reactividad [66,67,68]; suele denominarse C_α y podría ser el causante de la actividad residual en el tramo isoterma vista en los ensayos CH_4 -TPR, según se discutió anteriormente. Este carbón puede reaccionar, probablemente mediante polimerización y reagrupamiento, para dar otro menos activo, llamado C_β , de carácter laminar (Zona II) [67,68]. Estos dos tipos de carbón formados a bajas temperaturas pueden, al aumentar la temperatura, conducir a la formación de filamentos carbonosos, denotado C_F (Zona III), cuya temperatura de oxidación varía en función del diámetro del filamento [67,68,69], e incluso pueden llegar a formar carbón gráfico (C_c) a temperaturas elevadas (Zona IV) [67,68,69].

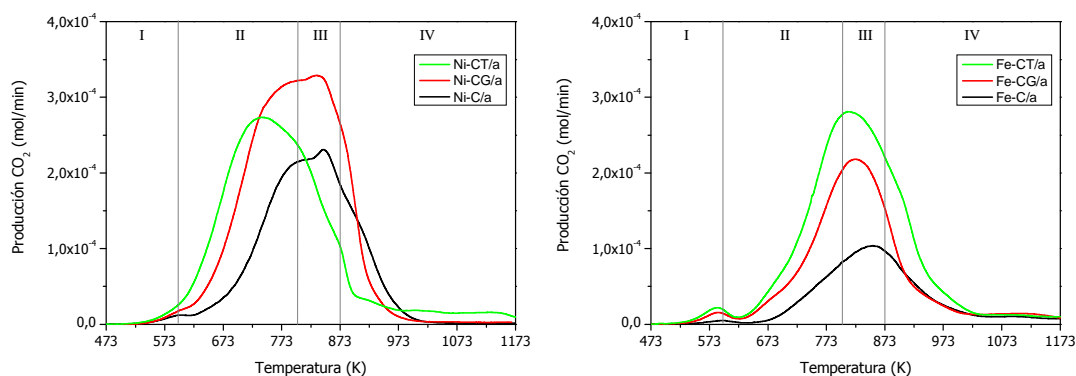


Figura 5.7. Producción de CO_2 durante los ensayos de TPO para los *cermets* monometálicos indicados.

A primera vista, puede verse la influencia que, sobre los depósitos formados, tiene la composición del material. Por una parte, los *composites* a los que se ha añadido elementos promotores (Gd o Tb) originan una mayor cantidad de especies carbonosas depositadas sobre la superficie de la muestra. Sin embargo, el mayor incremento se observa en especies con una estabilidad térmica menor, comenzando su gasificación a temperaturas inferiores. Las series siguen diferentes tendencias, siendo en un caso el *cermet* de Ni-CG/a el que proporciona una mayor producción

de residuos mientras en el otro sistema es el Fe-CT/a el que proporciona una mayor cantidad de coque; es decir, en términos cualitativos, se observa una correlación entre la cantidad de depósitos carbonosos generados y la conversión total de metano producida en cada caso (Tablas 5.8 y 5.9).

En cualquier caso, han sido los *cermets* de Ni los que favorecen en mayor medida la generación de depósitos de naturaleza carbonosa, de acuerdo también con su mayor actividad de conversión de metano.

5.3.2. Caracterización morfológica, estructural y textural tras los ensayos TPO

5.3.2.1. Difracción de rayos X

La figura 5.8 muestra los difractogramas de rayos X correspondientes a los *cermets* monometálicos de Ni.

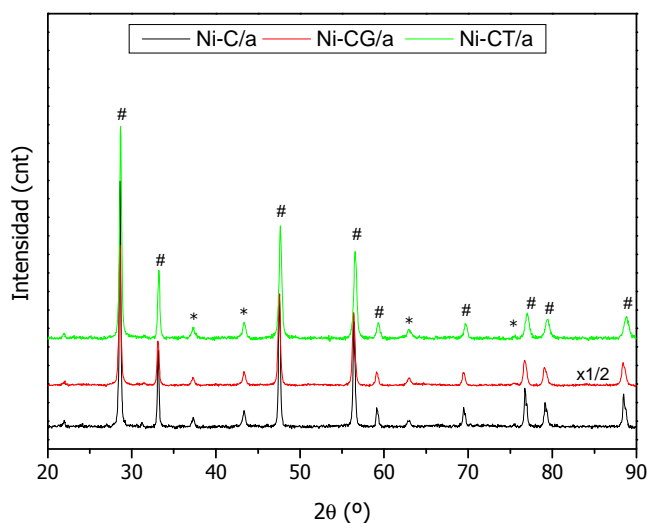


Figura 5.8. Difractogramas de rayos X de las muestras indicadas tras el ensayo TPO mostrado en la fig. 5.7. Fases cristalinas presentes: (#) fluorita, CeO_2 u óxidos mixtos relacionados; (*) NiO.

En la figura 5.8 se observa cómo tras el ensayo TPO hasta 1173 K, las especies, probablemente reducidas durante el ensayo CH_4 -TPR, recobran el estado de oxidación original.

Atendiendo a la relación de áreas entre los picos más intensos de ambas fases ($A_{\text{NiO}}/A_{\text{fluorita}}$), se aprecia una disminución del valor de este parámetro respecto del observado para los materiales frescos. Este fenómeno puede deberse a varias razones. Por un lado, una reducción drástica del tamaño de cristal de una parte de la

fase NiO por debajo del límite de detección de la técnica podría producir este efecto, aunque parece poco probable después del fuerte tratamiento reductor/oxidante al que han sido sometidas las muestras, que favorecería la sinterización de las partículas presentes. El descenso en la área relativa de los picos para la fase NiO podría deberse, también, a un mayor grado de incorporación de Ni^{2+} en la red fluorita favorecido de alguna manera por el tratamiento de reducción/oxidación a alta temperatura bajo CH_4/O_2 .

En la tabla 5.9 pueden verse los parámetros de red para la fase fluorita tras el ensayo TPO.

Tabla 5.9. Resumen de los parámetros obtenidos a partir de los XRD de la figura 5.8 para los *cermets* indicados.

| Muestra | Fase fluorita | | NiO | |
|---------|---------------|--------|-------|--------|
| | a (Å) | t (nm) | a (Å) | t (nm) |
| Ni-C/a | 5,409 | 42,6 | 4,178 | 23,2 |
| Ni-CG/a | 5,414 | 32,2 | 4,177 | 22,8 |
| Ni-CT/a | 5,398 | 32,7 | 4,175 | 20,4 |

Se aprecia un ligero descenso en los valores de todos ellos respecto de los obtenidos para los *cermets* frescos que podría estar relacionado, como ya se ha planteado anteriormente, con la incorporación de iones Ni^{2+} a la red fluorita. La baja magnitud en la diferencia entre los valores originales y éstos, menor de 1 unidad en al menos dos de los casos, impide confirmar con claridad esta hipótesis. Descartando la posible pérdida de metal por sublimación de éste (serían necesarios 3186 K), parece probable que durante los tratamientos haya ocurrido una segregación del metal hacia la superficie que pudiera provocar la pérdida de señal. En cualquier caso, necesario un análisis más detallado de la superficie de las muestras para confirmar o descartar este tipo de hipótesis.

Se observan, además, cambios en el tamaño de cristal de ambas fases. Así, se advierte un aumento del tamaño de cristal de la fase fluorita para aquellas muestras que contienen Gd y Tb, alcanzando ambos tamaños muy similares. Esto puede ser debido, probablemente, a fenómenos de sinterización ocurridos durante el ensayo CH_4 -TPR, teniendo en cuenta el tipo de pretratamiento realizado a las muestras (bajo atmósfera de aire a 1223 K, condiciones que en principio favorecerían un mayor grado de sinterización que el que se podría alcanzar durante el ensayo TPO). Por otra parte, el tamaño de cristal para el NiO tiende a homogeneizarse en todas las muestras.

Seguidamente, la figura 5.9 muestra los difractogramas de los *cermets* monometálicos de Fe.

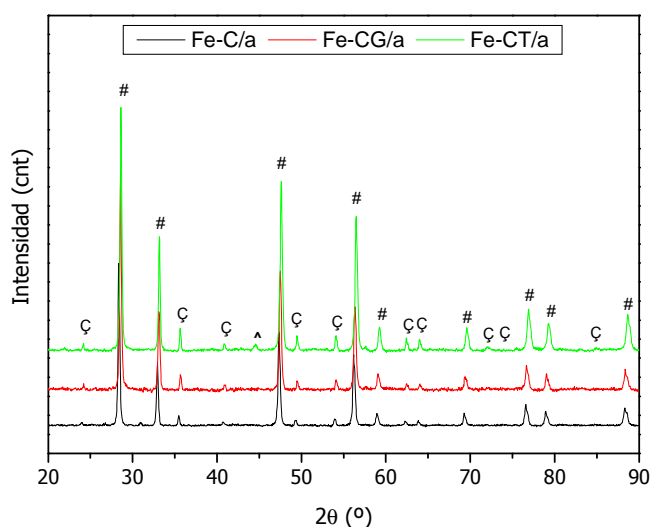


Figura 5.9. Difractogramas de rayos X de las muestras indicadas tras el ensayo TPO mostrado en la fig. 5.7. Fases cristalinas presentes: (#) fluorita, CeO_2 u óxidos mixtos relacionados; (ζ) hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Al igual que ocurría para los *cermets* monometálicos de Ni, en los sistemas con Fe ambas especies recuperan el estado de oxidación inicial. Se observa, además, el mismo descenso en el área relativa de los picos de la fase hematita ($A_{\text{hematita}}/A_{\text{fluorita}}$) para todos los *cermets* de esta serie.

La tabla 5.10 muestra los valores para los parámetros de red y tamaños de cristal obtenidos a partir de los difractogramas de la figura 5.9:

Tabla 5.10. Resumen de los parámetros obtenidos a partir de los XRD de la figura 5.9 para los *cermets* indicados.

| Muestras | Fase fluorita | | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | | |
|----------|---------------|--------|--------------------------------|--------|--------|
| | a (Å) | t (nm) | a (Å) | c (Å) | t (nm) |
| Fe-C/a | 5,407 | 40,7 | 5,033 | 13,748 | 44,4 |
| Fe-CG/a | 5,416 | 42,4 | 5,035 | 13,753 | 44,5 |
| Fe-CT/a | 5,399 | 42,7 | 5,033 | 13,740 | 64,4 |

Si bien es cierto que, en este caso, únicamente se aprecia una disminución del parámetro de red en el caso del *cermet* Fe-C/a, mientras que para los materiales dopados con Gd o Tb se percibe un leve aumento de este parámetro respecto de los valores obtenidos para los *cermets* frescos. Por tanto, los datos apuntan de manera general hacia que los tratamientos de reducción/oxidación a alta temperatura bajo CH_4/O_2 favorecerían un pequeño aumento de la dispersión de los óxidos metálicos.

En esta serie de *cermets*, se produce, básicamente, una homogeneización y un aumento de los tamaños de cristal en ambas fases, exceptuando los cristales con estructura hematita del *cermet* de Tb los cuales experimentan un crecimiento más notable.

5.3.2.2. Área BET

Los *cermets* monometálicos de Ni presentan áreas superficiales similares a las de los materiales originales: Ni-C/a $S_{\text{BET}} = 5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, Ni-CG/a $S_{\text{BET}} = 6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y Ni-CT/a $S_{\text{BET}} = 6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Las variaciones del tamaño medio de cristal observadas mediante XRD no parecen provocar una disminución significativa del área superficial de las muestras, si bien es cierto que estos valores se encuentran cerca del límite de detección de la técnica.

Por otro lado, en el caso de los *cermets* monometálicos de Fe se observan diferencias entre los valores de los materiales frescos y usados que apuntan hacia la homogeneización de las propiedades texturales de los sistemas. El aumento del tamaño de los cristales de la fase fluorita para los *cermets* Fe-CG/a y Fe-CT/a parece haber favorecido la reducción del área superficial respecto de los valores originales, alcanzando 4 y 5 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ respectivamente. El mayor descenso observado para el *composite* con Tb seguramente esté relacionado con el mayor tamaño de los cristales de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ detectado por XRD. Al igual que ocurría para el *cermet* Fe-C/a original, el valor de área superficial quedó fuera del límite de resolución de la técnica.

5.4. Discusión general sobre relación estructura/actividad los *cermets* monometálicos

La caracterización físico-química de los *cermets* monometálicos preparados ha mostrado como las propiedades de la fase metálica (NiO y Fe₂O₃) se ven significativamente afectadas por la composición de la fase cerámica. En el Capítulo 4 pudo verse que la incorporación de elementos promotores (Gd o Tb) en la estructura fluorita del CeO₂ favorece la estabilización del área superficial y hace disminuir el tamaño de cristal. Mediante XRD ha podido observarse que la presencia de la fase metálica favorece la sinterización de los materiales, disminuyendo en cierta medida el área superficial que mostraban los óxidos cerámicos de referencia. Sin embargo, se ha mantenido el efecto reductor del tamaño de cristal que ejerce la presencia de los elementos lantánidos dopantes, incluso en los cristales de los óxidos metálicos. Hay que destacar que dicho efecto se manifiesta de modo más significativo para los serie de catalizadores con Ni, presentando cristales más pequeños, lo que sugiere una mayor interacción entre las fases metálica y cerámica para estos *cermets*. No obstante, esta disminución del tamaño medio de cristal no produce un aumento relevante del área superficial de los óxidos. Por otra parte, el análisis empleando XRD y espectroscopía Raman ha mostrado que las elevadas temperaturas de calcinación empleadas (1223 K) han favorecido la segregación de las fases en ambas series de *cermets*.

Los ensayos de actividad catalítica/redox para sendas series de *cermets* monometálicos mostraron una evolución de los productos muy diferente respecto de la observada para los materiales de referencia estudiados en el Capítulo 4. Esta evolución es consecuencia de la interacción existente entre ambas fases, la cual transforma completamente el comportamiento del sistema. El gran incremento apreciado en la conversión y la selectividad a H₂, puede atribuirse a la elevada capacidad del Ni y el Fe en estado metálico para activar el metano, favoreciendo la descomposición catalítica de éste [42,70] y al incremento de la reducibilidad de los óxidos de cerio en presencia de las fases metálicas.

A través del balance de materia al oxígeno mostrado en la tabla 5.8 puede observarse una relación entre el área específica y el oxígeno consumido, siendo el *cermet* que mayor área presenta el que mayor cantidad de oxígeno consume en ambas series y, al mismo tiempo, el que mayor conversión de metano consigue. Esto

sugiere la existencia de una relación entre el área específica y la activación de metano.

A su vez, esta misma tabla permite apreciar como el oxígeno consumido durante la reacción proviene fundamentalmente del *bulk* del material. Este hecho evidencia la notable importancia de los procesos de transferencia iónica en la actividad de los *cermets*. Además, pone de manifiesto, en concordancia a lo observado en el Capítulo 4, la mejora que experimentan este tipo de procesos mediante la introducción de Gd o Tb en la formulación, siendo los *cermets* dopados los que muestran un mayor consumo de oxígeno y una mayor actividad para ambos sistemas. Estos dos fenómenos sugieren un rol de promotor bifuncional a la fase cerámica. Por una parte, mediante la estabilización del área superficial (que produce un menor tamaño de partícula) que estará relacionada con la activación del metano y, por otra, a través de los procesos de transporte de oxígeno que estarán relacionados con la disponibilidad de oxígeno para la reacción. Este hecho está de acuerdo con lo planteado por Lj. Kundakovic [22] sobre materiales de similares características.

En relación a esto, hay que destacar la baja conversión de metano que presenta el *cermet* Fe-C/a. Teniendo en cuenta los anteriormente expuesto, este descenso de su actividad está probablemente relacionado con la menor área superficial observada para este sistema lo que dificultará la activación del metano sobre la superficie del catalizador. A su vez, el retardo observado en la aparición de H₂ durante el ensayo CH₄-TPR para esta muestra puede atribuirse a este mismo fenómeno teniendo en cuenta lo observado para el sistema de Ni, en el cual con valores similares de área superficial la aparición de este producto se produce a temperaturas parecidas.

El incremento experimentado en la selectividad hacia la generación de especies carbonosas por parte de los *cermets* dopados con Gd o Tb, sugiere que la presencia de estos elementos modifica la interacción existente entre la fase metálica y cerámica. Teniendo en cuenta que la aportación de oxígeno por parte de estos catalizadores a la reacción es superior a la de aquellos sin elementos dopantes, es probable que esta “nueva” interacción esté incrementando, de algún modo, la resistencia a la desactivación de los sistemas. Del seguimiento de la señal atribuida al CO₂ en los ensayos TPO se extrae, al igual que del balance de materia realizado a los productos del ensayo CH₄-TPR, que los materiales que contienen elementos

dopantes generan una mayor cantidad de coque, siendo las especies de naturaleza laminar y filamentosa aquellas que experimentan un mayor incremento, de acuerdo con la bibliografía [71]. La mayor cantidad de depósitos de origen carbonoso formada para los catalizadores dopados, los cuales se han mostrado más activos, evidencian la mayor resistencia a la desactivación de éstos.

5.5. Conclusiones parciales I

A continuación, se procederá a comentar las conclusiones más importantes extraídas de los resultados de caracterización y de los ensayos de actividad tanto redox como catalítica detallados en las secciones anteriores:

El empleo del método de microemulsiones inversas y la posterior calcinación a 1223 K ha llevado a la formación de los óxidos de ambas fases constituyentes de los *cermets*. La caracterización mediante XRD y espectroscopía Raman indica el aumento de los fenómenos de sinterización, reduciendo el área superficial de los materiales. En cualquier caso, han sido siempre los *cermets* dopados con Gd o Tb los que mayor área específica han mostrado, lo que apoya la hipótesis de que dichos elementos dopantes estabilizan el sistema frente a los tratamientos térmicos. Igualmente, se observa el efecto beneficioso de la adición de Gd y Tb al reducir el tamaño de cristal de los *cermets*.

Ambos metales, Fe y Ni, aparecen en los materiales iniciales fundamentalmente en fases segregadas en forma de los óxidos correspondientes. No se puede descartar, en cambio, que una pequeña parte de los mismos se incorpore en la estructura fluorita del CeO_2 u óxido de cerio dopado con Gd o Tb.

La introducción de los metales de transición, Ni y Fe, ha mejorado la actividad catalítica/redox de las muestras frente a la oxidación de metano, aumentando significativamente el nivel de conversión. Así mismo, la interacción entre las fases cerámica y metálica favorece en gran medida la reducibilidad de la primera.

Los resultados de actividad son consistentes con que la activación del metano se producirá en dos etapas: primero sobre los óxidos metálicos y cerámicos que llevan a la generación de productos procedentes de la oxidación completa, posteriormente, ocurrirán los procesos de oxidación parcial y pirólisis en las partículas reducidas. Los *cermets* de Ni han reaccionado con mayor rapidez, debido a la mayor facilidad para la activación del metano, de acuerdo con el capítulo anterior. Por su parte, los *cermets* de Fe han mostrado una activación del metano más lenta, marcada probablemente por la reducción secuencial del Fe_2O_3 .

Los *cermets* han generado cantidades importantes de depósitos carbonosos que intervendrán en la desactivación del sistema bloqueando los sitios activos. Los *cermets* que contienen Gd o Tb en su composición han presentado una mayor

facilidad de activación del metano, lo que conlleva una mayor producción de H_2 , pero a la vez también se ha favorecido la creación de coque, siendo la cantidad de este proporcional al grado de conversión total de metano observado en cada caso.

En términos generales, los *cermets* que poseen Gd en su composición son los que presentan una mejor relación actividad/estabilidad respecto al resto de los sistemas estudiados en este Capítulo.

Cermets bimetálicos

5.6. Caracterización de los materiales frescos

5.6.1. Cermets bimetálicos de CuNi

5.6.1.1. Caracterización estructural, composicional y morfológica

5.6.1.1.1. Composición química

En la tabla 5.11 puede verse la composición química de los *cermets* calcinados a 1223 K obtenida mediante ICP-AES.

Tabla 5.11. Composición química de los *cermets* bimetálicos de CuNi.

| Muestra | Relaciones másicas experimentales | | | Relaciones másicas nominales | | |
|-----------|-----------------------------------|-------|---------------|------------------------------|-------|---------------|
| | Cu/Ce | Ni/Ce | Gd/Ce o Tb/Ce | Cu/Ce | Ni/Ce | Gd/Ce o Tb/Ce |
| CuNi-C/a | 0,45 | 0,35 | - | 0,41 | 0,39 | - |
| CuNi-CG/a | 0,50 | 0,40 | 0,11 | 0,46 | 0,43 | 0,14 |
| CuNi-CT/a | 0,56 | 0,45 | 0,29 | 0,52 | 0,49 | 0,28 |

En todos los casos, los valores obtenidos experimentalmente son esencialmente análogos a los valores nominales.

5.6.1.1.2. Difracción de rayos X

La figura 5.10 muestra los difractogramas de rayos X de los *cermets* bimetálicos de CuNi calcinados a 1223 K. Los difractogramas de rayos X se caracterizan una vez más por la elevada intensidad y leve anchura de los picos, que reflejan el elevado grado de cristalinidad alcanzado tras el tratamiento térmico a 1223 K.

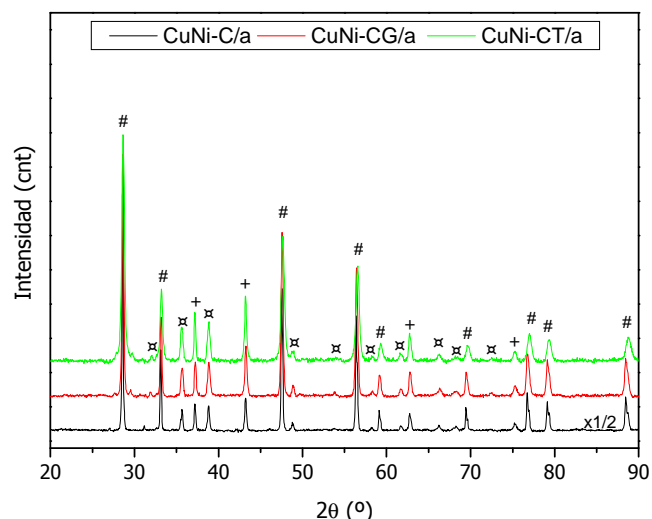


Figura 5.10. Difractogramas de rayos X de las muestras indicadas. Fases cristalinas presentes: (#) fluorita, CeO_2 u óxidos mixtos estructuralmente relacionados; (+) $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$; (x) CuO .

Las reflexiones observadas en la figura se corresponden a fases de CeO_2 con estructura fluorita (JCPDS 34-0394), a cristales de un óxido mixto con fórmula $\text{Ni}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}$ (JCPDS 78-0646), y a cristales de CuO con estructura tenorita (JCPDS 72-0629). Destacar, además, que mediante esta técnica no se detectaron fases cristalinas de especies sesquióxido Tb_2O_3 o Gd_2O_3 , ni ninguna otra especie en la que intervengan estos elementos lantánidos.

En la tabla 5.12 se muestra un resumen de los parámetros extraídos de los difractogramas de la figura 5.10.

Tabla 5.12. Resumen de los parámetros obtenidos a partir de los difractogramas de la fig. 5.10 para los *cermets* indicados.

| Muestra | F. Fluorita | $\text{Ni}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}$ | CuO | | | |
|-----------|-------------|--|-------|-------|-------|-------------|
| | a (Å) | a (Å) | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) |
| CuNi-C/a | 5,409 | 4,186 | 4,691 | 3,410 | 5,129 | 99,34 |
| CuNi-CG/a | 5,412 | 4,187 | 4,687 | 3,414 | 5,130 | 99,35 |
| CuNi-CT/a | 5,397 | 4,187 | 4,688 | 3,413 | 5,127 | 99,42 |

Los valores del parámetro de red de la fase fluorita para esta serie de muestras son prácticamente análogos a los obtenidos para los *cermets* monometálicos de Ni. Además, no se observan desplazamientos significativos en los picos asociados a esta fase, que pudieran hacer pensar en la incorporación de cationes Ni^{2+} o Cu^{2+} a la red. Por tanto, cabe esperar que, al igual que sucedía para los *cermets* monometálicos, se esté produciendo la segregación de las fases, efecto favorecido por las elevadas temperaturas de calcinación. Por otro lado, la atribución de la fase $\text{Ni}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}$ que presenta picos en posiciones próximas a los de NiO está

basada en el valor obtenido para el parámetro de red, como ya se comentó en el capítulo 4 (véase sección 4.2.1.1.2).

En la tabla 5.13 puede observarse el efecto que ejerce sobre el tamaño medio de cristal la adición de Cu a la composición de los *cermets*.

Tabla 5.13. Tamaño medio de cristal (nm) obtenido a partir de los difractogramas de la fig. 5.10 para los *cermets* indicados.

| Muestra | Fase Fluorita | Ni _{0,85} Cu _{0,15} O | CuO |
|-----------|---------------|---|------|
| CuNi-C/a | 67,3 | 44,7 | 39,9 |
| CuNi-CG/a | 37,3 | 37,8 | 28,9 |
| CuNi-CT/a | 23,3 | 42,8 | 24,5 |

En primer lugar, se observa cómo la incorporación de Gd o Tb favorece, del mismo modo que se ha visto para el resto de muestras dopadas, la obtención de un menor tamaño de cristal. Este efecto es sobre todo apreciable para los cristales correspondientes a la fase fluorita. Además, destaca el incremento relativamente importante que experimenta el tamaño medio de cristal de las fases fluorita y de los cristales del óxido de Ni-Cu, respecto de los observados para los *cermets* monometálicos de Ni. Esto estaría indicando que la presencia de Cu en la formulación favorece la aparición de procesos de sinterización, puesto que es más sensible a ellos [59]. Por otra parte, para los cristales del óxido mixto de Cu y Ni parece haberse producido una homogeneización en relación a su tamaño medio, alcanzando para todos los sistemas de esta serie un tamaño medio en torno a 40 nm. En este caso, son estos los únicos cristales cuyo tamaño no disminuye con la incorporación de Gd o Tb al catalizador.

5.6.1.1.3. Espectroscopía Raman

En la figura 5.11 pueden verse los espectros Raman de los *cermets* bimetálicos de CuNi calcinados a 1223 K.

Los espectros muestran bandas atribuibles a cada una de las especies presentes, exceptuando Gd y Tb, observándose con claridad las bandas a ~ 296 y ~ 344 cm^{-1} asociadas a la vibración del enlace Cu-O [27]. La banda asociada a la vibración del enlace Ce-O, situada en torno a 464 cm^{-1} , presenta desplazamientos de similar magnitud y sentido que los observados en los materiales análogos presentados en capítulos anteriores, lo que sugiere, de modo similar a lo discutido

para los sistemas monometálicos, que la incorporación de iones Cu^{2+} y/o Ni^{2+} a la red fluorita, de producirse, será de escasa magnitud.

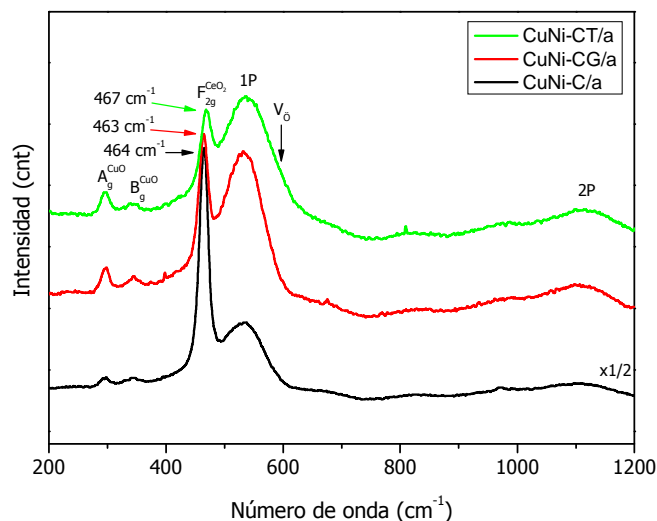


Figura 5.11. Espectros Raman de los *cermets* bimetálicos de CuNi indicados.

Finalmente, se aprecian dos bandas, la primera de ellas relativamente intensa centrada en torno a 540 cm^{-1} y la segunda más ancha centrada aproximadamente a 1100 cm^{-1} , que se asignan a excitaciones fonónicas del enlace Ni-O, 1P y 2P, respectivamente. Considerando los datos expuestos en capítulos anteriores, es probable que se encuentre presente en el espectro una banda relacionada con la presencia de vacantes aniónicas, la cual aparecía anteriormente centrada en torno a 596 cm^{-1} (véase secciones 4.1.1.1.3 y 5.1.1.1.3). El desplazamiento hacia menores números de onda observado para la banda que aparece en la zona del espectro comprendida entre $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ y la aparición de la banda ancha a $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$, permite la asignación de ambas a la vibración del enlace Ni-O, no pudiéndose discernir la banda asociada con las vacantes aniónicas debido a la elevada intensidad de la banda coincidente. Hay que destacar que para los *cermets* monometálicos no se observaba este efecto, siendo la banda asociada con las vacantes aniónicas de la misma intensidad o superior a la banda asignada a la excitación 1P del Ni-O, apareciendo claramente centrada a mayores números de onda ($\sim 595\text{ cm}^{-1}$).

La comparación de los espectros Raman obtenidos para las tres especies en las que el Ni se encuentra presente: óxido metálico de referencia, *cermets* mono- y bimetálicos, muestra la diferente intensidad de la banda asignada a la excitación fonónica 1P del enlace Ni-O. Dicha comparación permite ver cómo la intensidad de

esta banda es mayor en aquellos casos en los que el cobre se introduce en la estructura del NiO para formar un óxido mixto rico en Ni. De acuerdo con la discusión realizada en el Capítulo 4, la intensidad de la banda 1P está relacionada con la desviación de la estructura del óxido respecto de la esperada para un monocristal de NiO, debido probablemente a la aparición de distorsiones en la red. La elevada intensidad de dicha banda en los *cermets* bimetálicos de CuNi, estaría evidenciado de nuevo la formación del óxido mixto de Ni y Cu, en el cual la introducción de Cu en la estructura del NiO provocaría cierto desorden de la red. Este hecho da consistencia a la asignación realizada mediante XRD.

5.6.1.2. Caracterización textural

5.6.1.2.1. Área BET

En este caso no ha podido obtenerse un valor fiable para el área superficial de los *cermets* calcinados a 1223 K mediante la isoterma de N₂, debido a que en todos los casos el valor experimental se encuentra por debajo del límite de resolución de la técnica, indicando un importante incremento del grado de sinterización experimentado por las muestras tras la adición de Cu, de acuerdo también con los datos extraídos de XRD.

5.6.2. *Cermets* bimetálicos de CuFe

5.6.2.1. Caracterización estructural, composicional y morfológica

5.6.2.1.1. Composición química

En la tabla 5.14 se presenta la composición química de los *cermets* calcinados a 1223 K obtenida mediante ICP-AES.

Tabla 5.14. Composición química de los *cermets* bimetálicos de CuFe.

| Muestra | Relaciones másicas experimentales | | | Relaciones másicas nominales | | |
|------------------|-----------------------------------|-------|---------------|------------------------------|-------|---------------|
| | Cu/Ce | Fe/Ce | Gd/Ce o Tb/Ce | Cu/Ce | Fe/Ce | Gd/Ce o Tb/Ce |
| CuFe-C/a | 0,47 | 0,39 | - | 0,44 | 0,38 | - |
| CuFe-CG/a | 0,51 | 0,43 | 0,11 | 0,48 | 0,42 | 0,12 |
| CuFe-CT/a | 0,56 | 0,47 | 0,28 | 0,54 | 0,48 | 0,28 |

En todos los casos, los valores experimentales son básicamente análogos a los nominales.

5.6.2.1.2. Difracción de rayos X

En la figura 5.12 se aprecian los difractogramas de rayos X para los *cermets* bimetálicos de CuFe calcinados a 1223 K.

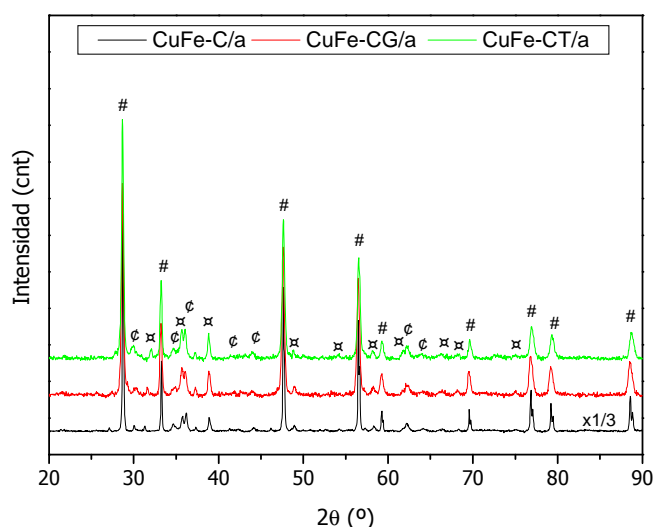


Figura 5.12. Difractogramas de rayos X de las muestras indicadas. Fases cristalinas presentes: (#) fluorita, CeO_2 u óxidos mixtos estructuralmente relacionados; (ϕ) CuFe_2O_4 ; (π) CuO .

La figura muestra que en todos los casos se han obtenido las especies en su máximo estado de oxidación. Al igual que en resto de materiales preparados y calcinados a 1223 K, la tónica general es una elevada cristalinidad y la ausencia de picos característicos de fases segregadas de Gd o Tb.

Pueden apreciarse en los difractogramas, al igual que en la serie de catalizadores anterior, los picos correspondientes a la estructura fluorita del óxido de cerio (JCPDS 34-0394) y al óxido de cobre con estructura tenorita (JCPDS 72-0629). Se observan, a su vez, picos correspondientes a un óxido mixto de cobre y hierro (JCPDS 34-0425) al igual que ocurría para el óxido metálico de referencia de Cu y Fe.

En las tablas 5.15 y 5.16 se muestran sendos resúmenes de los parámetros extraídos de los difractogramas de la figura 5.12.

Tabla 5.15. Resumen de los parámetros obtenidos a partir de los difractogramas de la fig. 5.12 para los *cermets* indicados.

| Muestra | F. Fluorita | CuFe ₂ O ₄ | | CuO | | | |
|-----------|-------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | a (Å) | a (Å) | c (Å) | A (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) |
| CuFe-C/a | 5,411 | 5,817 | 8,703 | 4,689 | 3,422 | 5,132 | 99,38 |
| CuFe-CG/a | 5,413 | 5,832 | 8,657 | 4,688 | 3,423 | 5,133 | 99,39 |
| CuFe-CT/a | 5,398 | 5,824 | 8,660 | 4,688 | 3,421 | 5,132 | 99,49 |

La tabla 5.15 muestra los valores del parámetro de red para la fase con estructura fluorita de similar magnitud a los obtenidos para los *cermets* monometálicos de Fe, no experimentando dicha estructura cambios significativos por la adición de Cu al *cermet*. Sin embargo, sí pueden observarse en la tabla 5.16 diferencias importantes en relación al tamaño de cristal de las diferentes fases presentes en el *composite*.

Tabla 5.16. Tamaño medio de cristal (nm) obtenido a partir de los difractogramas de la fig. 5.12 para los *cermets* indicados.

| Muestra | Fase Fluorita | CuFe ₂ O ₄ | CuO |
|-----------|---------------|----------------------------------|------|
| CuFe-C/a | 60,9 | 32,2 | 63,0 |
| CuFe-CG/a | 29,4 | 27,4 | 46,3 |
| CuFe-CT/a | 34,6 | 30,0 | 69,4 |

En esta serie de compuestos, la fase fluorita presenta tamaños de cristal de similar tamaño a los observados para los *cermets* monometálicos de Fe, observándose, además, el mismo descenso en este parámetro al introducir los elementos dopantes (Gd o Tb) en la composición. Además, se puede apreciar cómo la elevada temperatura de calcinación empleada parece afectar en mayor medida al óxido de cobre, para el cual se observa un incremento relativamente importante del tamaño medio de cristal.

5.6.2.1.3. Espectroscopía Raman

La figura 5.13 muestra los espectros Raman obtenidos para los *cermets* bimetálicos de CuFe calcinados en aire a 1223 K.

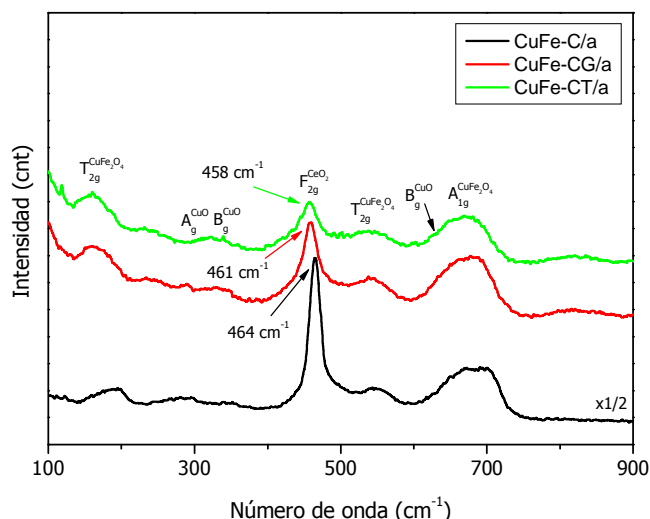


Figura 5.13. Espectros Raman de los *cermets* bimetálicos de CuFe indicados.

En esta figura pueden apreciarse los modos vibracionales activos en Raman para los óxidos de cerio, cobre y hierro. El pico más intenso observado corresponde, en todos los casos, al modo F_{2g} en torno a 464 cm^{-1} atribuido a la vibración del enlace Ce-O. Como ya se comentó anteriormente (véase Capítulo 4) los compuestos de Fe a calentarse, debido a una mayor absorción de la radiación, por lo que se pueden producir desplazamientos hacia menores números de onda [31], en ausencia de control de la temperatura. En esta serie de catalizadores se observa un desplazamiento en todas las bandas presentes, respecto de las posiciones esperadas, por lo que lo más probable es que éste se deba al calentamiento de la muestra durante el análisis por la acción del láser [14,30], para el que el *cermet* dopado con Tb parece más sensible. En el espectro se ven además, los modos vibracionales A_{1g} y T_{2g} que podrían correlacionarse con dos especies distintas de Fe oxidado: magnetita (Fe_3O_4) y el óxido mixto de Cu y Fe ($CuFe_2O_4$). En este caso, al igual que ocurría para el óxido metálico de referencia (véase sección 4.2.1.1.3) no es posible realizar una asignación completa únicamente con esta técnica, si bien en base a los resultados obtenidos mediante XRD, los cuales no revelan ninguna otra fase que contenga Fe que no sea el óxido mixto de Cu-Fe, se descarta la presencia de cristales de Fe_3O_4 al menos en cantidades significativas.

Respecto a la banda asociada a las vacantes aniónicas, la baja resolución del espectro y la presencia de las bandas T_{2g} y A_{1g} atribuidas al $CuFe_2O_4$ no permiten analizarla correctamente. Aun así, se aprecia en la figura 5.13, del mismo modo que ocurría para los *cermets* monometálicos de Fe, que la banda presenta una intensidad

relativamente baja, exceptuando el *cermet* dopado con Tb, estando esto en buen acuerdo con lo observado para los materiales anteriormente estudiados.

5.6.2.2. Caracterización superficial

5.6.2.2.1. Área BET

En los *cermets* bimetálicos calcinados a 1223 K no ha sido posible emplear la isoterma de N₂ para determinar el área superficial de las muestras de CuFe, debido a que los valores obtenidos se encontraban por debajo del límite de resolución de la técnica. Al igual que se ha mencionado para el caso de los *composites* de CuNi.

5.7. Estudio de la actividad catalítica/redox

5.7.1. H₂-TPR

La figura 5.14 muestra, a modo de referencia, los perfiles de reducción a temperatura programada para los óxidos de los principales elementos constituyentes de las fases metálica y cerámica en los *cermets*. Mediante la comparación de éstos con los obtenidos para los catalizadores bimetálicos podrán identificarse las especies que están siendo reducidas a cierta temperatura, así como las posibles sinergias surgidas de la interacción entre los componentes, que pudieran modificar el comportamiento frente al agente reductor.

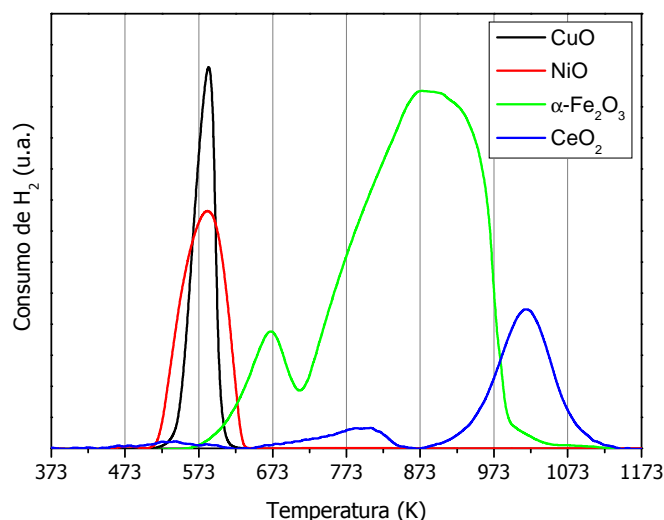


Figura 5.14. Perfiles de reducción a temperatura programada para los óxidos de los principales elementos constituyentes.

En la figura 5.14 se observa, en primer lugar, cómo la reducción con H₂ del CuO y NiO másicos ocurre a temperaturas similares, presentando ambas un máximo en torno a 573 K y, además, únicamente parece producirse en un solo paso. Por su parte, el perfil de reducción obtenido para el óxido comercial de hierro es el típico para la reducción con H₂ del α-Fe₂O₃, i.e., pueden observarse dos consumos, uno a baja temperatura (~673 K) y otro relativamente ancho a temperatura más elevada (723-1023 K). Según la bibliografía al respecto [72,73], la aparición de dos picos se debe a que el mecanismo que sigue la reducción del Fe₂O₃ a Fe metálico con H₂ es secuencial involucrando dos etapas de acuerdo con la secuencia Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → Fe⁰. Por último, el perfil TPR del CeO₂ muestra fundamentalmente dos picos alrededor de 770 K y 1023 K que se corresponden, según la bibliografía [47], con la

reducción del CeO_2 a Ce_2O_3 . El primer pico, a baja temperatura, es debido a la reacción del H_2 con el oxígeno superficial, mientras que la reducción a temperatura más elevada se debe a la eliminación del oxígeno procedente del *bulk*. Por otro lado, hay que tener en cuenta que la reducción de los óxidos mixtos de Ce-Tb o Ce-Gd puede estar favorecida respecto a la del CeO_2 por la mayor movilidad del oxígeno en ellos. Esto se traduce en un desplazamiento de los picos TPR de reducción a menor temperatura que, en el caso del oxígeno del *bulk*, podría llegar incluso hasta 773-873 K [74,75]; por tanto, éstos podrían interferir con los picos de reducción de óxidos de hierro aunque no afectarían a los picos de reducción de óxidos de cobre y/o níquel.

A continuación, la figura 5.15 muestra los perfiles de reducción para los diferentes *cermets* bimetálicos de la serie CuNi durante los ensayos H_2 -TPR.

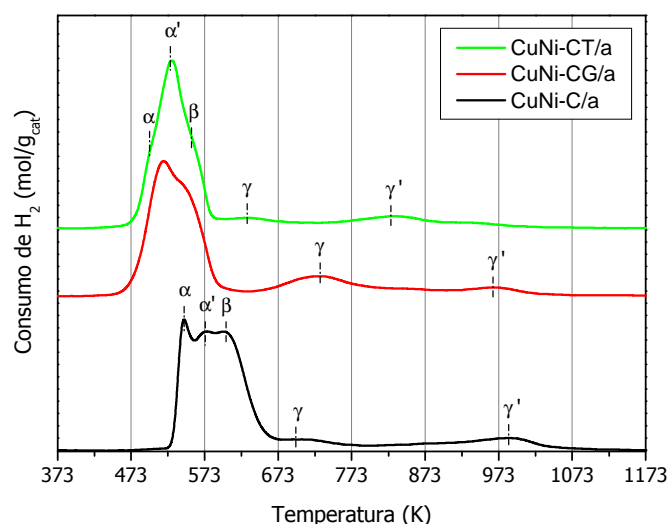


Figura 5.15. Perfiles de reducción a temperatura programada para los *cermets* bimetálicos indicados.

En primer lugar, se intentará separar en la figura el consumo de H_2 perteneciente a la fase metálica del correspondiente a la fase cerámica. Atendiendo al perfil mostrado para el CeO_2 en la figura 5.14 podría decirse que la reducción de éste tiene lugar a temperaturas superiores a 773 K. Esto mismo cabría esperarlo para los óxidos mixtos de Ce-Gd o Ce-Tb, como se ha comentado en el párrafo anterior. Por tanto, los picos aparecidos a temperaturas inferiores a ~773 K deben atribuirse, fundamentalmente, a la reducción de óxidos de los metales de transición.

Teniendo esto en cuenta, para el sistema CuNi-C/a se observan, a temperaturas inferiores a 773 K, cuatro picos u hombros de consumo de hidrógeno

que se atribuyen a la reducción de las especies metálicas, CuO y $\text{Ni}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}$. La presencia de varios picos de reducción podría estar relacionada con una distribución multimodal del tamaño de partícula o la presencia de interacciones entre componentes, considerando la influencia de estos fenómenos sobre la reducibilidad de los materiales, que generalmente aumenta con la disminución del tamaño de partícula [34,76,77,78]. Sobre esta base, los dos primeros picos (α , α') a ~ 542 y 564 K se asignan a la reducción de partículas de pequeño tamaño de CuO o del óxido mixto de Cu-Ni en fuerte interacción con el CeO_2 , mientras que el pico a ~ 608 K (β) podría deberse a la reducción de partículas de ambos óxidos de mayor tamaño y/o con menor grado de interacción con la fase cerámica. Por último, los consumos de hidrógeno observados a temperaturas superiores a 673 K (γ , γ') se relacionan con la reducción, superficial (γ) y *bulk* (γ'), del CeO_2 ; nótese que, en este caso, la reducción superficial del CeO_2 podría verse favorecida por la presencia de fenómenos de *spillover* en presencia de los metales reducidos [79].

Si a continuación se analizan los perfiles de reducción para los *cermets* dopados con Gd o Tb, puede verse la notable influencia que la introducción de éstos en la formulación tiene sobre la reducibilidad de los mismos. Este resultado es consistente con la bibliografía existente [22,47] y con lo observado para los óxidos cerámicos de referencia y los *cermets* monometálicos. La deconvolución de los consumos de hidrógeno correspondientes a los *cermets* CuNi-CG/a y CuNi-CT/a muestra diferentes contribuciones por debajo de 673 K asignables a la reducción de los óxidos metálicos presentes. Éstos aparecen a temperaturas inferiores respecto del *cermet* sin dopar, lo que sugiere una modificación de la interacción entre las fases metálica y cerámica debido a la introducción de Gd o Tb, provocando que la disminución en el tamaño de cristal y/o en la conductividad iónica proporcionada por la adición de los elementos lantánidos incremente de forma significativa la reducibilidad de las especies presentes en la fase metálica. Por otro lado, aparecen también picos γ o γ' generalmente desplazados a menor temperatura por efecto del dopaje en la fase fluorita, según se comentó anteriormente.

Seguidamente, se muestran en la figura 5.16 los perfiles de reducción a temperatura programada para los *cermets* bimetálicos de CuFe.

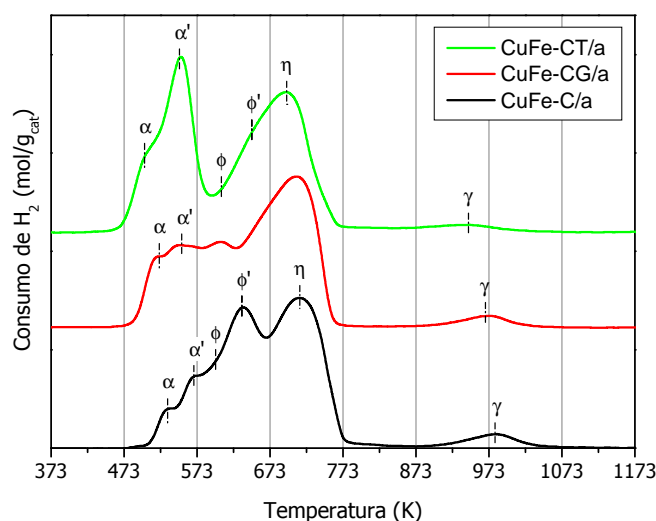


Figura 5.16. Perfiles de reducción a temperatura programada para los *cermets* bimetálicos indicados.

En este caso, pueden apreciarse hasta 5 picos u hombros diferentes de consumo de hidrógeno a temperaturas inferiores 773 K. Comparando los perfiles obtenidos para estos *cermets* con respecto al obtenido para el Fe_2O_3 , se observa con claridad cómo la interacción entre los diferentes óxidos favorece la aparición de importantes efectos sinérgicos que modifican la reducibilidad del sistema. Para el *cermet* CuFe-C/a, los dos primeros consumos observados a ~528 y ~570 K (α , α') se atribuyen a partículas de CuO de pequeño tamaño y/o fuerte interacción con la fase cerámica y a cristales de CuO de mayor tamaño, respectivamente. Estos picos se asimilan en gran medida a lo observado para el *cermet* CuNi-C/a y a su vez con el pico observado en el material de referencia en la figura 5.14. Los siguientes picos a aproximadamente 600, 638, 706 y 741 K (hombro), denotados en la figura 5.16 como ϕ , ϕ' y η , están relacionados con las sucesivas reducciones parciales del Fe^{3+} hasta alcanzar el estado Fe^0 . Probablemente en este último hombro a 741 K pueda estar involucrado el CeO_2 , del mismo modo que se ha comentado para los *cermets* de CuNi. Finalmente, el consumo a 973 K (γ) se asigna a la reducción del oxígeno *bulk* del óxido de cerio.

En los perfiles de reducción de los *cermets* de CuFe dopados con Gd o Tb se observan importantes diferencias, no solo relacionadas con el descenso de la energía de activación necesaria para la reducción de los sistemas, sino que además, puede verse como la adición de los citados dopantes mejora de manera general la magnitud de reducción que se consigue a temperaturas más bajas.

5.7.2. CH_4 -TPR de los *cermets* preoxidados

En la figura 5.17 se puede observar la evolución de los gases de salida provenientes del reactor para los diferentes *cermets* bimetálicos calcinados a 1223 K y preoxidados a 773 K durante 30 min (véase Capítulo 3).

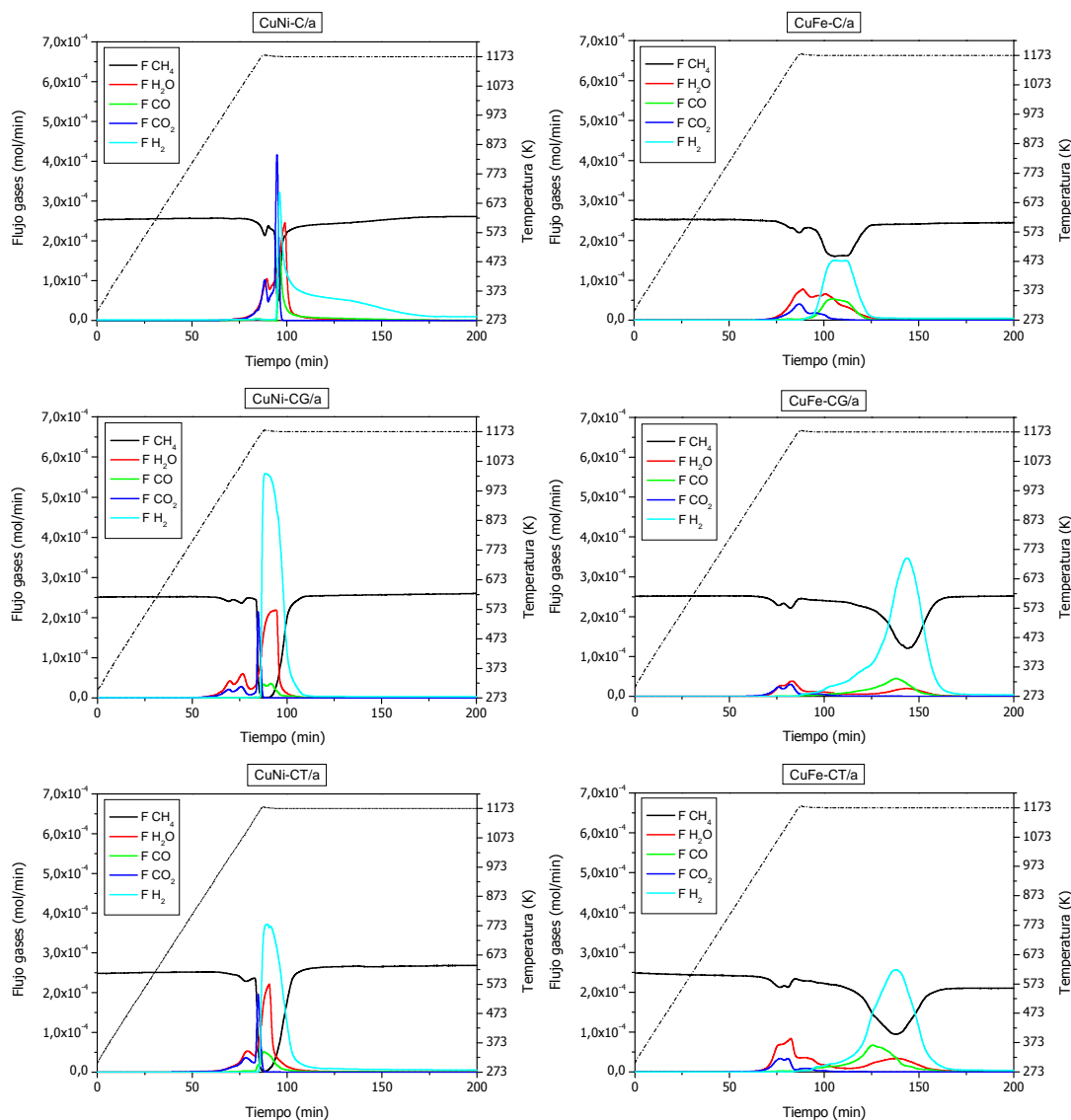


Figura 5.17. Actividad de los *cermets* bimetálicos indicados durante los ensayos CH_4 -TPR.

El comportamiento observado para los sistemas bimetálicos presenta importantes analogías respecto al mostrado por los *cermets* monometálicos, salvando algunas diferencias. En las tablas 5.17 y 5.18 puede observarse el efecto que produce la incorporación del Cu a la composición sobre la conversión total de metano y la selectividad mostrada por los *cermets*. Comparando estos datos con los obtenidos para los *cermets* monometálicos, se aprecia una reducción significativa en la actividad del catalizador (véanse tablas 5.6 y 5.7).

Tabla 5.17. Conversión total de CH₄ y selectividad a productos para los *cermets* bimetálicos de CuNi.

| Muestra | Conversión (%) | Selectividad (%) | |
|-----------|----------------|------------------|------|
| | | H ₂ | C |
| CuNi-C/a | 4,4 | 50,0 | 43,5 |
| CuNi-CG/a | 9,1 | 72,3 | 63,8 |
| CuNi-CT/a | 8,5 | 61,7 | 70,2 |

Tabla 5.18. Conversión total de CH₄ y selectividad a productos para los *cermets* bimetálicos de CuFe.

| Muestra | Conversión (%) | Selectividad (%) | |
|-----------|----------------|------------------|------|
| | | H ₂ | C |
| CuFe-C/a | 5,6 | 70,7 | 41,4 |
| CuFe-CG/a | 7,7 | 81,3 | 52,5 |
| CuFe-CT/a | 8,1 | 83,3 | 57,1 |

En la figura 5.15 puede verse la influencia que ejerce la presencia de Cu en la temperatura a la cual se produce la activación del metano en los *cermets*. Así, para el caso de los catalizadores de CuNi, el comienzo de la reacción se produce a 923, 828 y 773 K para CuNi-C/a, CuNi-CG/a y CuNi-CT/a, respectivamente. En este caso, los valores más favorables son similares a los mostrados por el sistema monometálico de Ni. De igual manera sucede para los *cermets* de CuFe, en los cuales el comienzo de la oxidación de metano ocurre a temperaturas ligeramente inferiores a las anteriormente vistas para el sistema monometálico de Fe (973, 848 y 830 K para CuFe-C/a, CuFe-CG/a y CuFe-CT/a, respectivamente, debido a la mayor reducibilidad de las especies de CuO.

En los sistemas de CuNi, los primeros productos en aparecer son los correspondientes a la reacción de oxidación completa del metano (CO₂ y H₂O). De acuerdo a los planteamientos realizados en los capítulos precedentes, la aparición de estos productos se deberá, fundamentalmente, a la activación del metano en partículas de CuO. Puede apreciarse, además, cómo esta reducción lleva asociada la aparición de un “doblete” (i.e., aparición de dos picos en la evolución de las señales de CO₂ y H₂O), que en base a la bibliografía consultada [22,80] puede atribuirse a la reducción de partículas relativamente grandes de CuO. Seguidamente se observa para los *cermets* de CuNi, en instantes previos de la aparición de los productos procedentes de la oxidación parcial, un consumo de metano muy pronunciado que da lugar a un incremento muy significativo de la señal de CO₂. Al mismo tiempo, la señal del H₂O experimenta cierto aumento. Justamente después de este pico de producción, comenzarán a aparecer H₂ y CO en la corriente de productos. El

elevado consumo de metano, que para CuNi-CG/a y CuNi-CT/a llega a ser en ciertos momentos del 100%, y las analogías observadas respecto del comportamiento mostrado por los *cermets* monometálicos de Ni (véase sección 5.2.1), particularmente la aparición del pico en la producción de CO₂ siguiendo al “doblete” inicial, así como la posterior aparición de la señal del hidrógeno y monóxido de carbono indica que la activación del metano en ese intervalo se está llevando a cabo en las partículas del óxido mixto de Ni-Cu.

Por su parte, para los *cermets* bimetálicos de CuFe, se aprecia en primera instancia una producción de CO₂ y H₂O. En base a lo explicado anteriormente para los *cermets* de CuNi y al análisis de los productos durante el ensayo CH₄-TPR realizado para los *cermets* monometálicos de Fe (véase sección 5.2.1), la aparición de estos productos corresponderá fundamentalmente a la activación del metano en las partículas de CuO. Tras esta primera etapa, en la cual está ocurriendo la oxidación completa del metano, comienzan a aparecer los productos procedentes de la oxidación parcial: CO y H₂. Este hecho está relacionado con la aparición de especies de Fe parcial o totalmente reducidas, lo que evidencia que la activación del metano está ocurriendo en las partículas del óxido mixto, CuFe₂O₄.

Al igual que se ha observado para los *cermets* monometálicos, la incorporación de Gd o Tb a la composición ejerce efectos beneficiosos sobre la actividad de los catalizadores frente a la reacción con metano. En primer lugar, se aprecia cómo para ambos sistemas el comienzo de la reacción se desplaza a temperaturas más bajas en los *cermets* dopados, en buen acuerdo con lo que se observaba en la sección anterior para los ensayos H₂-TPR y en los *cermets* monometálicos. Este fenómeno indica que los catalizadores dopados presentan una mayor facilidad para la activación de la molécula de metano, propiedad relacionada probablemente con el menor tamaño y/o a la mayor dispersión de las partículas del catalizador. Por otra parte, en las tablas 5.17 y 5.18 se observa cómo la presencia de Gd o Tb en los sistemas mejora su actividad, provocando un incremento en la conversión total de metano. Este hecho pone de manifiesto la aparición de nuevos centros activos en los catalizadores ligados a la presencia de los elementos dopantes. Por último, se aprecia también un desplazamiento de la selectividad hacia la producción de H₂ y especies carbonosas depositadas (véanse tablas 5.17 y 5.18), relacionado con la introducción de los elementos promotores. Esto sugiere que la presencia de Gd o Tb pudiera estar modificando la interacción existente entre las

fases metálica y cerámica, haciendo que se vea favorecida la reacción de pirólisis de metano.

La producción de H_2 alcanza un máximo, de forma más o menos temprana en función de las características del sistema, y, posteriormente, los catalizadores se desactivan completamente, alcanzando en todos los casos el nivel basal en menos de 2 horas a 1173 K. Esta desactivación se deberá, probablemente, a la deposición de residuos carbonosos sobre la superficie de los catalizadores, que inhabilitan los centros de activación del metano, incluyendo la incapacidad del catalizador para gasificarlos por falta de oxígeno activo.

A continuación, en la figura 5.19, se muestra el balance de materia relativo al oxígeno procedente de las diferentes muestras. En este caso, no puede realizarse la separación entre las posibles contribuciones de la superficie respecto al *bulk* debido a que no se conoce el área superficial de las muestras.

Tabla 5.19. Balance de materia para el oxígeno tras someter a los *cermets* indicados a los ensayos CH_4 -TPR.

| Muestra | O ²⁻ consumido (mol) | O ²⁻ fase metálica (mol) | O ²⁻ extraído fase cerámica (mol) |
|-----------|---------------------------------|-------------------------------------|--|
| CuNi-C/a | $4,30 \cdot 10^{-3}$ | $3,80 \cdot 10^{-3}$ | $0,50 \cdot 10^{-3}$ |
| CuNi-CG/a | $4,80 \cdot 10^{-3}$ | $4,10 \cdot 10^{-3}$ | $0,70 \cdot 10^{-3}$ |
| CuNi-CT/a | $5,80 \cdot 10^{-3}$ | $4,40 \cdot 10^{-3}$ | $1,40 \cdot 10^{-3}$ |
| CuFe-C/a | $3,90 \cdot 10^{-3}$ | $4,20 \cdot 10^{-3}$ | - |
| CuFe-CG/a | $4,00 \cdot 10^{-3}$ | $4,40 \cdot 10^{-3}$ | - |
| CuFe-CT/a | $4,44 \cdot 10^{-3}$ | $4,70 \cdot 10^{-3}$ | - |

En primer lugar, destacar que para los *cermets* de CuFe la diferencia entre el oxígeno extraído y el perteneciente a la fase metálica (calculado empleando las relaciones másicas experimentales mostradas en la tabla 5.14 y asumiendo que, más allá de las posibles contribuciones interfaciales que involucrarían a una cantidad relativamente pequeña de los oxígenos, la fase del óxido de los metales de transición es apreciablemente más reducible que la de los óxidos de tierras raras, indica que no se ha reducido completamente la fase metálica. La comparación del balance de oxígeno para los *cermets* de CuNi respecto de los *cermets* de Ni indica que el oxígeno aportado por la fase cerámica es menor, exceptuando el CuNi-CT/a cuya fase cerámica parece haberse reducido en un grado similar.

5.7.3. CH₄-TPR de los *cermets* prerreducidos

En la figura 5.18 se muestra la evolución de los gases de salida del reactor durante los ensayos CH₄-TPR para los *cermets* bimetálicos de CuNi y CuFe reducidos *in situ* en corriente de H₂ (10% vol. en He) a 773 K durante 30 min.

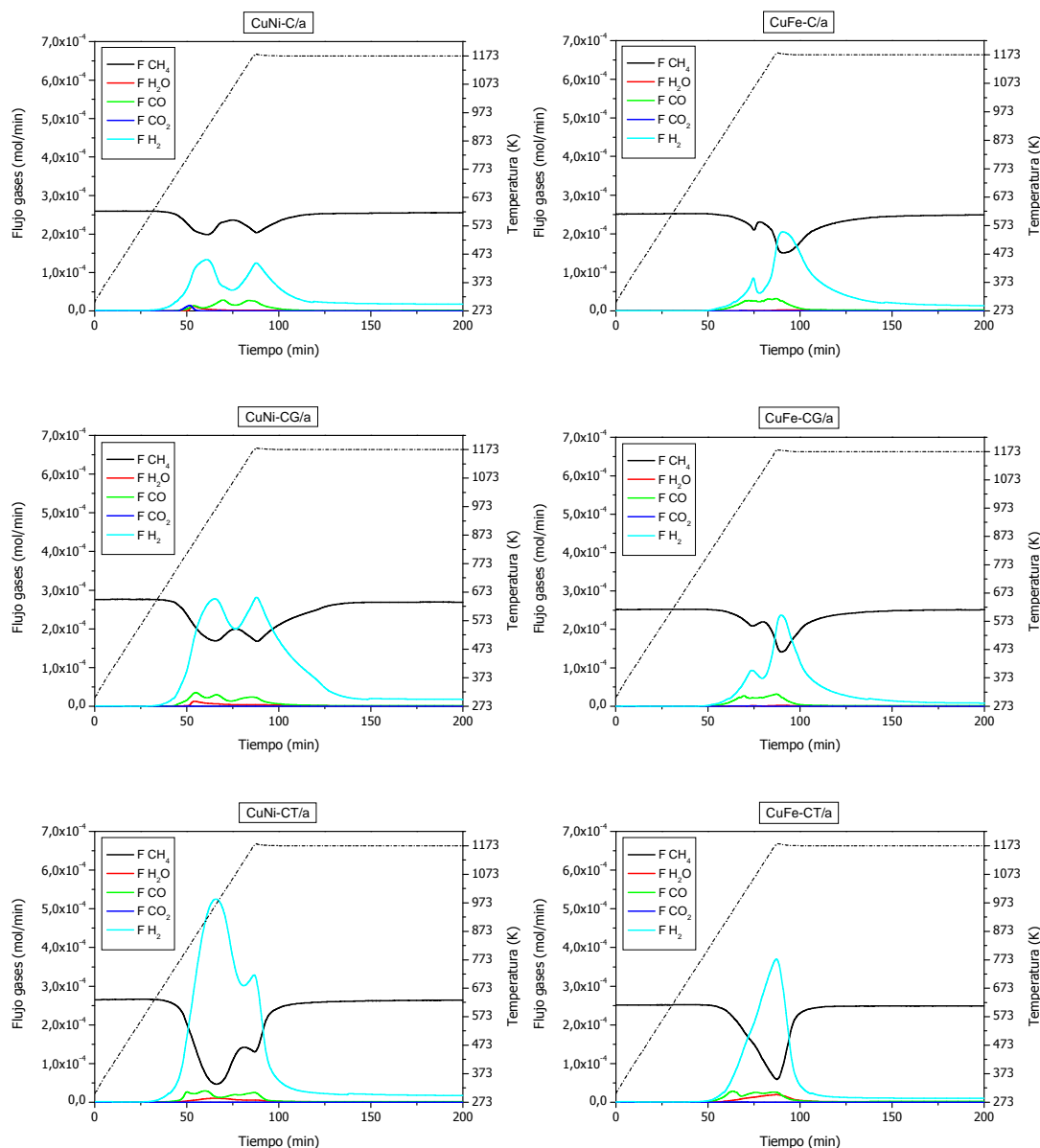


Figura 5.18. Actividad de los *cermets* bimetálicos prerreducidos indicados durante los ensayos CH₄-TPR.

La prerreducción genera importantes modificaciones en la actividad mostrada por los *cermets*. De acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis H₂-TPR (figuras 5.15 y 5.16, sección 5.7.1), la activación producirá la reducción prácticamente total de la fase metálica y en algún caso, se podría haber producido una pequeña reducción de la fase cerámica en casos en que ambas fases

interaccionen más fuertemente. Esto provoca, en todo caso, que los procesos de oxidación completa y reformado son prácticamente despreciables, cobrando especial relevancia los procesos que involucran reacciones de oxidación parcial y/o descomposición catalítica de metano {3.5} y {3.10}. Atendiendo a la cantidad de C depositado sobre la superficie de los *cermets* (basada en los balances de materia) puede descartarse que únicamente se esté produciendo la pirólisis del metano, ya que la cantidad generada de H_2 supera a la esperada si únicamente se estuviese produciendo esta reacción. Ligada a la señal de H_2 , aparece para todos los *cermets*, la señal correspondiente al CO. Este producto puede provenir de la oxidación parcial del metano {3.5} y/o de la gasificación de las especies carbonosas depositadas.

La tabla 5.20 muestra los valores de conversión total de metano y la selectividad a H_2 y especies carbonosas depositadas en base al balance de materia realizado sobre los productos procedentes de la reacción para los catalizadores de CuNi prerreducidos. En ésta puede verse un aumento de la selectividad hacia la producción de H_2 en relación a los sistemas preoxidados (sección 5.7.2), debido a, fundamentalmente, a la ausencia de especies oxidadas de Cu y Ni, cuya reducción debe ser, fundamentalmente y en base a los resultados de actividad redox obtenidos, la causante de la aparición de CO_2 y H_2O .

Tabla 5.20. Conversión total de CH_4 y selectividad a productos para los *cermets* bimetálicos de CuNi.

| Muestra | Conversión (%) | Selectividad (%) | |
|-----------|----------------|------------------|------|
| | | H_2 | C |
| CuNi-C/a | 6,9 | 95,8 | 69,4 |
| CuNi-CG/a | 12,1 | 96,0 | 79,4 |
| CuNi-CT/a | 15,6 | 96,9 | 85,2 |

Una tendencia similar en cuanto a diferencias generales entre las actividades de sistemas preoxidados y prerreducidos puede observarse para los *cermets* bimetálicos de CuFe en la tabla 5.21.

Tabla 5.21. Conversión total de CH_4 y selectividad a productos para los *cermets* bimetálicos de CuFe.

| Muestra | Conversión (%) | Selectividad (%) | |
|-----------|----------------|------------------|------|
| | | H_2 | C |
| CuFe-C/a | 7,5 | 89,7 | 69,2 |
| CuFe-CG/a | 7,9 | 98,5 | 70,6 |
| CuFe-CT/a | 9,6 | 94,0 | 78,0 |

El comienzo de la reacción para los *cermets* de CuNi se produce a ca. 638, 623 y 583 K para CuNi-C/a, CuNi-CG/a y CuNi-CT/a, respectivamente. En cambio, para los sistemas de CuFe la temperatura es considerablemente más elevada: ~783, ~735 y

~717 K para CuFe-C/a, CuFe-CG/a y CuFe-CT/a, correspondientemente. La selectividad hacia la producción de H₂ mostrada por los *cermets* prerreducidos es muy elevada, superando en la mayoría de los casos el 95%. Como inconveniente, al igual que sucedía en los sistemas oxidados, la selectividad hacia la formación de residuos carbonosos, en base a los balances de materia realizado sobre los productos obtenidos, también experimenta un aumento. En cualquier caso, cabe destacar que dicho incremento es de menor cuantía que el experimentado para la producción de H₂.

En ambos tipos de sistema se aprecian, para todos los catalizadores, principalmente dos picos de consumo de metano (ambos básicamente relacionados con la misma reacción de pirólisis de metano): uno a menor temperatura y otro que coincide con la temperatura máxima empleada en el ensayo. Esto sugiere la presencia de dos centros activos de diferente naturaleza, que podrían estar relacionados con la presencia de partículas de diferente tamaño o con modificaciones producidas en el sistema en el transcurso del ensayo CH₄-TPR (e.g., relacionadas con la generación de nuevos centros en presencia de especies carbonosas, tras la desactivación de los primeros). Por otra parte, la diferente evolución que presentan los perfiles de los ensayos CH₄-TPR (figura 5.18) parece estar relacionada con las diferentes propiedades redox que presentan las diferentes fases cerámicas, observándose similitudes importantes entre los perfiles de los *cermets* cuya fase cerámica es C o CG. En cambio, los catalizadores que contienen Tb muestran diferencias significativas en la evolución de sus productos respecto a la mostrada por los otros. En todo caso, al igual que sucedía para los *cermets* preoxidados la presencia de Gd o Tb, particularmente este último, en la composición del catalizador, favorece el aumento de la conversión y el desplazamiento de la selectividad hacia la generación de depósitos carbonosos e hidrógeno.

Tras haber alcanzado la temperatura máxima del experimento, se observa la desactivación gradual del catalizador. La deposición de especies de origen carbonoso sobre la superficie del catalizador y la ausencia de un flujo de oxígeno suficiente para la gasificación de los mismos, parece la explicación más probable para que suceda este fenómeno

5.8. Caracterización de los materiales usados

5.8.1. Caracterización de los depósitos de carbono

5.8.1.1. TPO

En la figura 5.19 puede verse la evolución del CO₂ a la salida del reactor. Para el estudio de los residuos carbonosos depositados durante los ensayos CH₄-TPR se ha realizado un estudio detallado mediante la deconvolución de los perfiles de cada uno de los gráficos, lo que permitirá analizar las posibles especies carbonosas existentes sobre la muestra (véase Tabla 5.21).

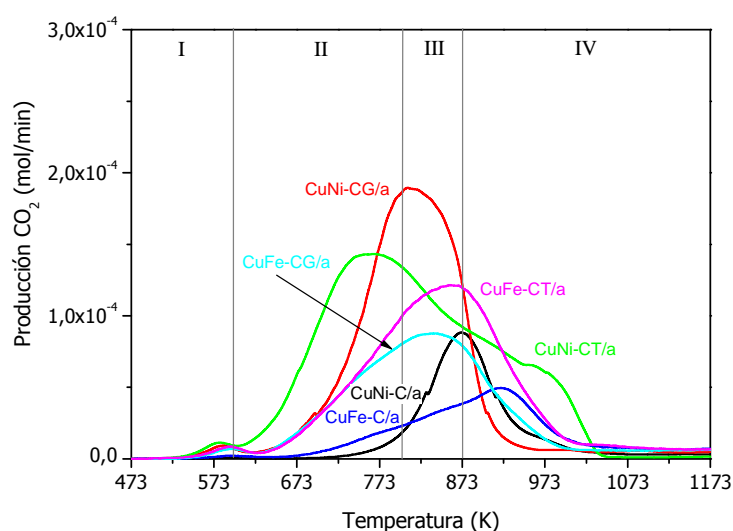


Figura 5.19. Producción de CO₂ durante los ensayos de TPO para los *cermets* bimetálicos indicados.

En la tabla 5.22 se muestra una tabla con la propuesta de asignación de los picos, en base a los resultados de deconvolución de los distintos perfiles de la señal de CO₂, a las diferentes especies carbonosas identificadas.

Tabla 5.22. Temperatura de gasificación (K) de los depósitos de carbono durante los ensayos TPO para los *cermets* preoxidados (véase sección 5.3.1).

| Tipo de carbón | Muestra | | | | | |
|----------------|----------|----------|---------------------|-----------------------|---------------------|----------------------|
| | CuNi | | | CuFe | | |
| | C/a | CG/a | CT/a | C/a | CG/a | CT/a |
| C _α | - | 588 (1) | 575 (1) | 592 (1) | 587 (1) | 587 (1) |
| C _β | - | - | 755 (61) | - | 767 (46) | - |
| C _F | 871 (74) | 806 (91) | - | 869 (69) | 862 (49) | 828 (82) |
| C _C | 960 (26) | 856 (9) | 892 (32) 981 (6) | 926 (17) 1066 (14) | 952 (2) 1014 (2) | 882 (16) 1063 (1) |

Al igual que se ha mencionado para los *cermets* monometálicos, la presencia de Gd o Tb modifica la naturaleza y la cantidad de depósitos carbonosos generados. Atendiendo a la clasificación de los tipos de carbón que parecen reconocerse realizada en la sección 5.3.1, en la figura 5.19 se puede apreciar cómo el mayor incremento se observa en especies de carbono laminar y filamentoso. Hay que destacar, por último, que las muestras que contienen Gd son las que parecen presentar una menor proporción de especies de carbón grafitico, respecto de las dopadas con Tb o los *cermets* sin elementos dopantes.

Seguidamente, se muestra en la figura 5.20 el efecto que sobre la naturaleza de los depósitos carbonosos generados ejerce la activación mediante pretratamiento de reducción de los *cermets*.

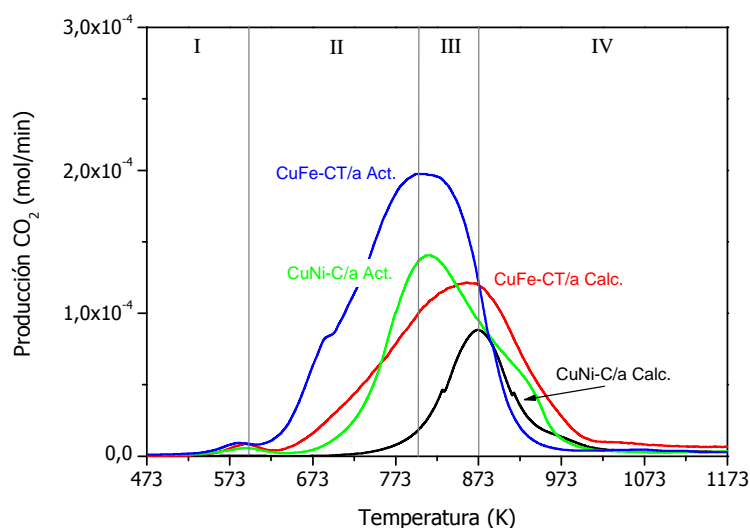


Figura 5.20. Comparación de la producción de CO_2 durante los ensayos de TPO para los *cermets* bimetalicos preoxidados y prerreducidos indicados.

Se aprecia la mayor cantidad de residuos de origen carbonoso producido durante la interacción de CH_4 con los *cermets* prerreducidos, probablemente debido a la menor cantidad de oxígeno presente en los sistemas para gasificarlos. Las dos especies carbonosas que sufren un mayor incremento en su producción por dicho pretratamiento están relacionadas con carbón de tipo laminar y filamentoso, mientras que la generación de carbón grafitico experimenta un aumento menor.

5.8.1.2. Espectroscopía Raman

Esta técnica se emplea usualmente para el estudio de materiales carbonosos permitiendo determinar el grado de cristalinidad desde estructuras amorfas hasta el

diamante cristalino. El espectro Raman para los materiales carbonosos se divide en 2 zonas de primer y segundo orden [81]. La región de primer orden comprende el intervalo que va desde 1100 hasta 1800 cm^{-1} . A un número de onda en torno a 1580 cm^{-1} aparecerá la banda inherente a especies gráficas (banda G) que es debida al enlace de estiramiento de todos los pares de orbitales sp^2 de átomos que se agrupan tanto en anillos como en cadenas [81]. Siempre que aparezcan estructuras carbonosas menos ordenadas que el grafito se podrán apreciar además otras bandas a ~ 1150 , ~ 1355 , ~ 1500 y ~ 1622 cm^{-1} [81,82,83,84]. La más intensa de este grupo surgirá a ~ 1355 cm^{-1} (banda D) que se debe al modo vibracional de los átomos sp^2 en anillos; su intensidad relativa se emplea para determinar el grado de defectos que posee la red carbonosa. La banda D1 a ~ 1622 cm^{-1} aparece como un hombro a la derecha de la banda G y estará ausente en estructuras gráficas que posean alta cristalinidad. Por otro lado, la región de segundo orden se encuentra comprendida entre 2200 y 3400 cm^{-1} . En esta región se pueden encontrar bandas a ~ 2400 , ~ 2700 y ~ 2900 cm^{-1} , siendo la banda en torno a 2700 cm^{-1} (banda G1) la de mayor importancia. Ésta se desdoblará en dos (a ~ 2695 cm^{-1} y ~ 2735 cm^{-1}) si la cristalinidad es elevada [85]. Por último, la banda a ~ 2900 cm^{-1} (D2) estará asociada a la presencia de grafitos imperfectos y carbones desordenados [85].

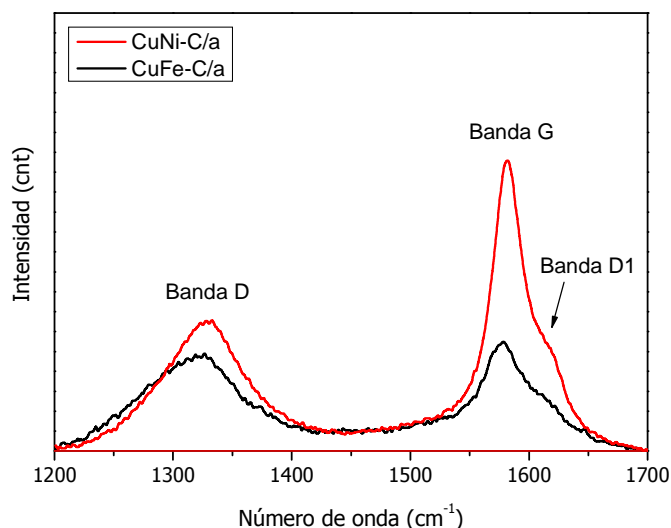


Figura 5.21. Espectros Raman para los *cermets* bimetálicos indicados tras los ensayos CH_4 -TPR mostrados en la fig. 5.17.

Para determinar el grado de cristalinidad del grafito, los datos más relevantes a conocer son: la posición de la banda G, los valores de anchura a mitad de altura (FWHM) de las bandas G y D y las relaciones de intensidad entre las

mismas. En este caso se empleará esta última para realizar la caracterización y la posterior comparación de los depósitos carbonosos formados.

En los espectros Raman de los dos sistemas bimetálicos se pueden apreciar las bandas principales D y G e, incluso, la banda D1, como se ilustra en la figura 5.21. Este análisis, seguido de la comparación de las relaciones entre las intensidades de las bandas (D/G) parece evidenciar, en primer lugar, la generación de depósitos carbonosos de distinta naturaleza y, además, la mayor cristalinidad de los depósitos formados sobre el catalizador de Ni con respecto a los de Fe. Si bien cabe destacar que en ningún caso se ha encontrado presencia exclusiva de especies gráficas puras. Esto puede ser debido a la acción conjunta del Cu y el soporte basado en óxidos de cerio, los cuales es conocido que son materiales que no promocionan la formación de coque e incluso que ayudan a gasificarlo, reduciendo la energía de activación de estos procesos de oxidación [86].

Tabla 5.23. Relación I_D/I_G resultante del análisis de los espectros Raman para los *cermets* indicados.

| | I_D/I_G | |
|----------------------|-------------|-------------|
| F. Metálica → | CuNi | CuFe |
| F. Cerámica ↓ | | |
| C/a | 0,6-0,8 | 0,9-1,0 |
| CG/a | 0,5-1,1 | 0,8-1,1 |
| CT/a | 0,5-1,3 | 0,7-1,1 |

En la tabla 5.23 se presentan diferentes intervalos de valores para los *cermets* preoxidados tras los ensayos CH₄-TPR, que surgen de la realización de múltiples registros en diferentes zonas de cada sistema. La obtención de dichos intervalos es, por tanto, consecuencia de la heterogeneidad en el tipo de especies carbonosas depositadas en cada material, que dan lugar a un intervalo de valores de la relación D/G. En este sentido, los correspondientes intervalos se configuran tomando el valor superior e inferior obtenido para un mismo catalizador. De esta manera, un límite inferior del intervalo muy pequeño señalará la presencia de residuos con un grado de grafitización alto y viceversa. Además, cuanto mayor sea la variedad en el número de especies presentes, mayor será la anchura de éste. Teniendo en cuenta estas premisas, en la tabla anterior puede observarse cómo la introducción de Ni favorece la aparición de depósitos carbonosos con mayor grado de grafitización llevando a valores menores el límite inferior del intervalo. A su vez, la presencia de elementos lantánidos Gd o Tb produce un incremento en la extensión del intervalo, lo que significa la aparición de una mayor variedad de especies carbonosas de

menor estabilidad térmica. Esto se encuentra en consonancia con lo mostrado en los ensayos TPO del apartado anterior, en cuyos resultados se observaba un desplazamiento a valores inferiores de temperatura para la producción de CO₂.

En relación a la caracterización de los depósitos carbonosos generados sobre los *cermets* prerreducidos sometidos a la reacción con metano seco mediante espectroscopía Raman, cabe destacar que de acuerdo al análisis realizado de la relación de las intensidades de los picos D1 y G se aprecia la misma tendencia, en lo que se refiere a la cristalinidad de los depósitos, que la observada para los catalizadores oxidados: $CT \approx CG > C$.

5.8.1.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

El análisis de los picos en la zona del carbono C(1s) en el entorno de ~290,0-280,0 eV mediante espectroscopía XPS permite la caracterización de los sistemas en relación a su capacidad para la formación de residuos carbonosos. En el *cermet* Cu-CeO₂ (Cu-C/a), empleado como referencia (figura 5.22), únicamente se observa tras el ensayo CH₄-TPR hasta 1173 K (y exposición al aire a temperatura ambiente), basándose en comparación con el material inicial, un pico pequeño atribuible a la deposición de carbón del tipo CH_x (286,0 eV) y algunas especies carbídicas C^{δ-} (280,9 eV) [87]. La introducción de níquel conduce a la deposición de una considerable cantidad de carbono amorfo y/o grafitico (relación atómica C/Ni~14) que da lugar a un pico a ~284,5 eV [87], no observándose la generación de especies refractarias de tipo carbídico. En cambio, la formación de coque en los sistemas que contienen Fe resulta inferior. Asimismo se debe destacar el fuerte incremento observado en la intensidad de la banda en aquellas muestras que presentan Gd o Tb en su composición (véase figura 5.22), siendo el terbio el elemento que favorece en mayor medida la formación de dichos depósitos, en buena correlación con los resultados obtenidos mediante los ensayos TPO.

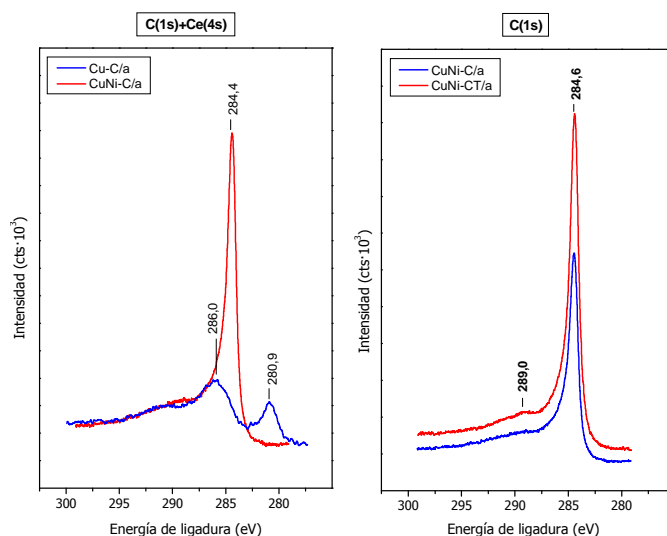


Figura 5.22. Espectros XPS en la zona C(1s), mostrando el efecto de la adición de Ni sobre la formación de residuos carbonosos.

5.8.2. Caracterización morfológica, estructural y textural tras los ensayos CH₄-TPR

5.8.2.1. Difracción de rayos X

La figura 5.23 muestra los difractogramas de los *cermets* bimetálicos de CuNi y CuFe tras su utilización en los ensayos CH₄-TPR. En ellos se advierte un alto grado de reducción en la fase metálica, desapareciendo en todos los casos los picos de difracción correspondientes a los óxidos metálicos presentes en las muestras iniciales (figuras 5.10 y 5.12). Sin embargo, la adición de Gd y Tb a los sistemas provoca que éstos muestren comportamientos dispares. Así, mientras para el caso de los *cermets* sin elementos dopantes puede verse cómo aparecen los picos pertenecientes a óxidos donde el Ce se encuentra parcialmente reducido (Ce₂O₃, FeCeO₃), en los *composites* a los que se ha añadido Gd o Tb no se observa modificación apreciable en la estructura fluorita. Esto parece evidenciar, como ya se ha venido mencionando en anteriores ocasiones, un aumento de la estabilidad frente a los tratamientos redox por parte de la fase cerámica al adicionar los elementos dopantes.

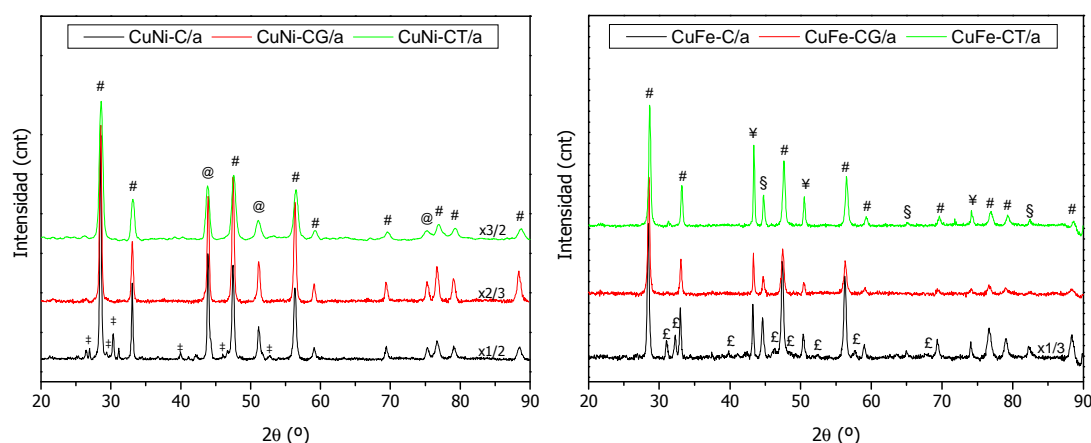


Figura 5.23. Difractogramas de rayos X de las muestras indicadas tras los ensayos CH₄-TPR mostrados en la fig. 5.17 (y exposición al aire a temperatura ambiente). Fases cristalinas presentes: (#) fluorita, CeO₂ u óxidos mixtos estructuralmente relacionados; (‡) Ce₂O₃; (@) Cu-Ni; (£) FeCeO₃, (¥) Cu; (§) Fe.

Cabe destacar, en el caso del sistema CuNi, la posible formación de una aleación (JCPDS 65-7246) mediante solución sólida de los metales tras la interacción con metano, dado que la posición de los 3 picos de difracción correspondientes no coincide con la esperable para cualquiera de los metales individuales. Conviene tener en cuenta, en cualquier caso, que el análisis por esta técnica no permitiría realizar una distinción entre la formación de aleación o la posible generación de carburos metálicos o, incluso, la presencia de ambos ya que los picos de difracción aparecen localizados en posiciones muy próximas. En todo caso, la ausencia de otros picos característicos de fases separadas para los dos metales, junto con el análisis por XPS que descarta la formación de cantidades significativas de especies carbídicas en los sistemas bimetálicos, indica que los picos observados por XRD son debidos a la generación de aleaciones entre ellos. La situación es diferente en el caso de los sistemas con hierro en los que parece descartarse, a priori, la creación de aleaciones ya que aparecen picos bien diferenciados para los elementos de la fase metálica, Cu y Fe.

Realizando un análisis pormenorizado de los picos de difracción para las aleaciones en los sistemas CuNi vemos cómo, en función de la presencia y naturaleza del dopante empleado, los picos aparecen en posiciones ligeramente diferentes. Así, se observa que al añadir los elementos lantánidos Gd o Tb se produce un desplazamiento del máximo, más pronunciado en el caso de la muestra con Gd, hacia ángulos inferiores.

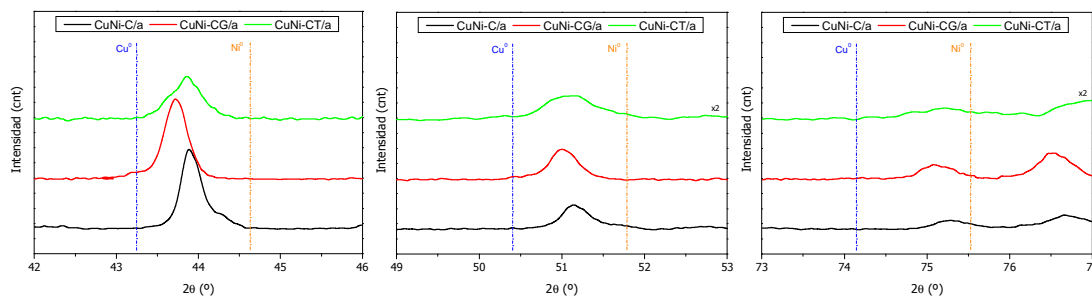


Figura 5.24. Detalle de los difractogramas en la zona relativa a las aleaciones CuNi para las muestras indicadas tras los ensayos CH₄-TPR mostrados en la fig. 5.17; se incluyen las posiciones de los patrones de referencia de Cu⁰ y Ni⁰.

Si, a continuación, se comparan estos resultados con las posiciones esperadas para los picos de difracción de los elementos Cu y Ni metálico (como se detalla en la figura 5.24) puede verse, según se ha mencionado, cómo en ningún caso se observa una correspondencia total con éstos. Particularmente, para los sistemas dopados con Gd o Tb se aprecia cierto desplazamiento, más evidente en el caso del CuNi-CG/a, hacia la posición que ocuparía el cobre metálico. A tenor de las características intrínsecas de la técnica y de la mayor o menor proximidad de los picos asignados a la aleación con respecto a los correspondientes a los metales, podría decirse que la aleación presentaría un enriquecimiento en este metal. Esto podría sugerir (en ausencia de observación de otras fases relacionadas con los metales y considerando el grado de sinterización de las muestras) que la superficie debería estarlo en el otro metal, níquel.

La tabla 5.24 muestra el tamaño de cristal para la aleación de los metales y para la fase cerámica con estructura fluorita en los sistemas bimetálicos de CuNi. Para la fase fluorita se observa, comparando los datos con los obtenidos para los materiales originales (Tabla 5.13), no se observa prácticamente variación del tamaño medio de los cristales para las muestras con Gd o Tb a diferencia de lo observado para el CuNi-C/a cuyo tamaño si experimenta un variación significativa. Probablemente dicha variación esté relacionada con la fuerte reducción producida tras el tratamiento con metano, llegándose a formar el sesquióxido de Ce³⁺ que reducirá en gran medida la cristalinidad al intercalarse entre los cristales de óxido de cerio con estructura fluorita. Los sistemas CuNi-C/a y CuNi-CG/a muestran un tamaño de cristal para la aleación comparable al presentado por el óxido mixto de Ni y Cu presente en las muestras preoxidadas, mientras que el tamaño del cristal perteneciente a la aleación para el *cermet* con Tb presenta una ligera disminución del tamaño.

Tabla 5.24. Tamaño medio de cristal (nm) obtenido a partir de los difractogramas de la fig. 5.23 para los *cermets* indicados.

| Muestra | Fase Fluorita | Cu-Ni |
|-----------|---------------|-------|
| CuNi-C/a | 34,8 | 43,6 |
| CuNi-CG/a | 35,2 | 42,5 |
| CuNi-CT/a | 19,4 | 31,1 |

Del mismo modo, se muestra en la tabla 5.25 los valores obtenidos para el tamaño medio de cristal de las especies detectadas tras someter a los *cermets* de CuFe al ensayo CH₄-TPR.

Tabla 5.25. Tamaño medio de cristal (nm) obtenido a partir de los difractogramas de la fig. 5.23 para los *cermets* indicados.

| Muestra | Fase Fluorita | Cu | Fe |
|-----------|---------------|------|------|
| CuFe-C/a | 28,3 | 45,7 | 28,8 |
| CuFe-CG/a | 28,9 | 63,0 | 68,2 |
| CuFe-CT/a | 27,7 | 59,8 | 38,9 |

Del mismo modo que ocurría para los *cermets* de CuNi, el tamaño medio de los cristales de la fase fluorita para las muestras con Gd o Tb es comparable al observado para las muestras frescas. Así mismo, es la muestra que no presenta dopantes en su composición aquella que experimenta un mayor descenso de su cristalinidad. En este caso, es la generación de una ortoferrita de Ce (CeFeO₃, $a = 5,592 \text{ \AA}$, $b = 5,523 \text{ \AA}$, $c = 7,842 \text{ \AA}$) sería la que podría estar favoreciendo dicha modificación estructural/morfológica. Cabe destacar en este caso, que la presencia de los dopantes Gd o Tb impiden la generación de dicha ortoferrita (Fig. 5.23). Por su parte, los cristales de las especies metálicas, Cu y Fe, muestran tamaños comparables a los observados para las correspondientes fases en el estado oxidado.

5.8.2.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

A continuación, se muestran los resultados más relevantes del análisis XPS realizado sobre los *cermets* bimetálicos preoxidados tras ser sometidos al ensayo CH₄-TPR. Hay que tener en cuenta en todo momento que, tras dichos tratamientos, las muestras han sido expuestas al aire a temperatura ambiente; este hecho podría afectar a algunas de las especies superficiales analizadas, haciendo que aparezcan parcial o totalmente oxidadas.

Las figuras que se muestran a continuación ponen de manifiesto las diferencias significativas observadas en la superficie de los *cermets* preoxidados en relación a la presencia o ausencia de Gd o Tb en la composición de los mismos.

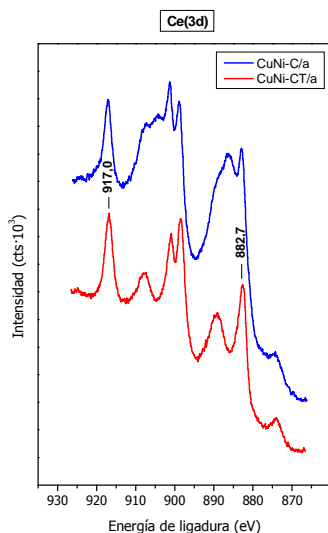


Figura 5.26. Efecto de la adición de Gd o Tb en el espectro XPS en la zona Ce(3d) para los *cermets* indicados tras los ensayos CH₄-TPR mostrados en la fig. 5.17.

La figura 5.26 ilustra el efecto de la incorporación de Tb sobre el estado de oxidación del Ce, tras ser sometidos los *cermets* a interacción con metano (i.e., ensayo CH₄-TPR). Si bien el espectro en la zona Ce(3d) es complejo debido a la presencia de diferentes picos satélite, se puede realizar un análisis a nivel cualitativo considerando que los picos principales para Ce⁴⁺ 3d_{3/2} y 3d_{5/2} aparecen a ~916,9 y ~898,3 eV mientras que para Ce³⁺, éstos aparecen a ~901,2 y ~882,6, respectivamente [88]. Sobre esta base, para el caso de los *cermets* de ambos sistemas, CuNi y CuFe, a cuya composición no se ha añadido Gd o Tb se advierten picos correspondientes a la especie Ce³⁺ [89], mientras que en aquellos en los que estos elementos sí están presentes no se percibe evidencia alguna de reducción, mostrando el espectro típico de CeO₂ [88]. Esto se encuentra en consonancia con la información obtenida mediante XRD (sección 5.8.2.1), apoyando por tanto la hipótesis de que la adición de pequeñas cantidades de estos elementos dopantes estabiliza la estructura fluorita del CeO₂.

A su vez, la adición de los metales más refractarios (Ni y Fe) también parece tener efectos sobre el comportamiento de los óxidos de cerio. La presencia de éstos produce un aumento de la cantidad de Ce⁴⁺ en la superficie de la muestra expuesta al aire tras haber sido sometida al ensayo CH₄-TPR y expuesto a la atmósfera

respecto a la muestra de referencia Cu-CeO₂ (Cu-C/a), como queda patente en los espectros de la figura 5.27.

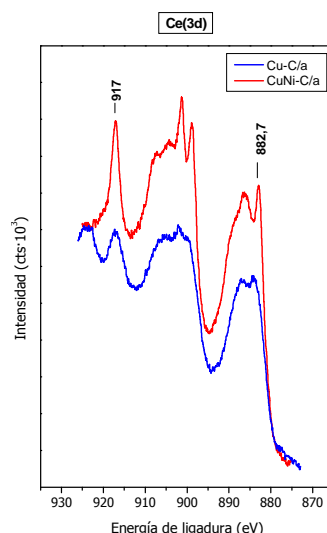


Figura 5.27. Efecto de la adición de Ni y Fe en el espectro XPS en la zona Ce(3d) para las muestras indicadas tras los ensayos CH₄-TPR mostrados en la fig. 5.17.

Por otro lado, el contenido de oxígeno en la superficie de las muestras expuestas al aire tras el tratamiento CH₄-TPR es muy elevado, sugiriendo una fuerte hidroxilación de las mismas. Esto es debido a la exposición al aire de las muestras con un elevado grado de reducción al finalizar el experimento. La figura 5.28 muestra los espectros de la zona O(1s) para algunos *cermets* tras el ensayo CH₄-TPR. En ellos puede verse una banda común a 529,4 eV asociada con la presencia de especies óxido del *bulk* (O²⁻). Seguidamente para el *cermet* CuNi-C/a se aprecia una señal a 531,0 atribuible a especies hidroxilo (-OH), y una “cola” ancha característica de la presencia de la fase reducida Ce₂O₃ (533,0-538,0 eV) [90]. Por otro lado, para el *cermet* dopado con Tb se observa una señal a 532,0 eV que se atribuye a la presencia de iones óxido asociados a vacantes de oxígeno en la fase fluorita del CeO₂ [90], como consecuencia de a la incorporación de Tb a ésta.

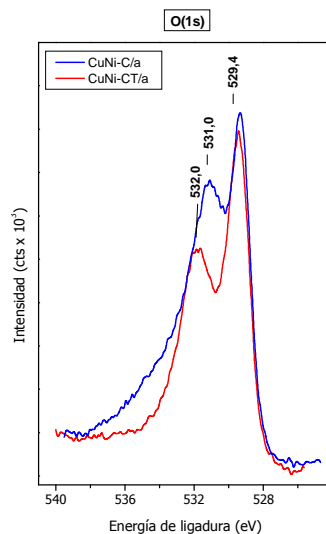


Figura 5.28. Efecto de la adición de Gd y Tb en el espectro XPS en las zonas Ce(3d) para las muestras indicadas tras los ensayos CH₄-TPR mostrados en la fig. 5.17.

En la figura 5.29 puede verse el efecto que tiene la incorporación de Ni sobre el estado de oxidación del Cu. En la muestra monometálica de referencia, Cu-C/a, tras el ensayo con metano (y exposición al aire a temperatura ambiente) coexisten varias especies: Cu⁰ y/o Cu⁺ (picos a 932,4-931,5 eV) junto a Cu²⁺ (hombro a 934,0 eV y picos satélite entre los picos principales) [91]; en cambio, en los *cermets* bimetálicos el Cu se encuentra apreciablemente más reducido, lo que queda de manifiesto no sólo por la posición del pico principal sino por la intensidad relativa de los picos satélites asociados a especies Cu²⁺.

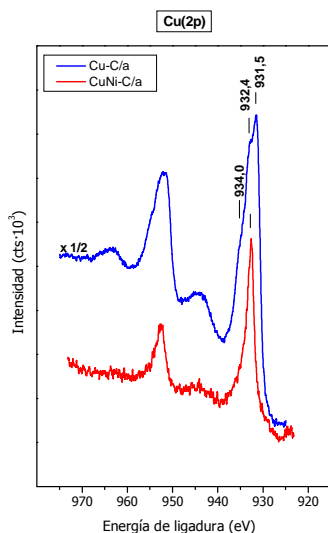


Figura 5.29. Efecto de la adición de Ni en el espectro de la zona Cu(2p) para las muestras indicadas tras los ensayos CH₄-TPR mostrados en la fig. 5.17.

Seguidamente, se analizan las modificaciones en el estado de los elementos metálicos, producidas por la introducción de Gd o Tb en la formulación. Así, en la

figura 5.30 (que presenta espectros en las zonas Cu(2p) y Ni(2p)), se muestra cómo la adición de terbio conduce a la disminución de contribuciones correspondientes a especies metálicas reducidas (en base a la magnitud relativa de picos satélites y posición del pico más intenso $2p_{3/2}$ en la zona Cu(2p)) y desaparición o fuerte disminución del pico a 852,9 eV asociado a la presencia de especies de Ni^0 , lo que no ocurre cuando se emplea únicamente óxido de cerio. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el análisis de los difractogramas de rayos X no mostró, en ninguno de los casos, picos atribuibles a la presencia de especies oxidadas de los metales lo que, teniendo en cuenta las características propias de la técnica de XPS y la inestabilidad de las muestras reducidas expuestas al aire, lleva a suponer que la muestra se ha podido pasivar superficialmente con el oxígeno ambiental y/o se ha producido una migración del oxígeno *bulk* del soporte (más favorecida en presencia de los dopantes Gd o Tb) que ha reoxidado la superficie. En cualquier caso, los datos apuntan a que dicha oxidación superficial estaría favorecida por la presencia de Tb o Gd. La segunda hipótesis (migración de oxígeno desde el *bulk* del material) parece más probable si se considera que los elementos dopantes favorecen la movilidad aniónica en la red y que no parece haber diferencias en las características de las partículas metálicas que favorezcan diferencias en el grado de pasivación metálica mediante interacción con el oxígeno atmosférico

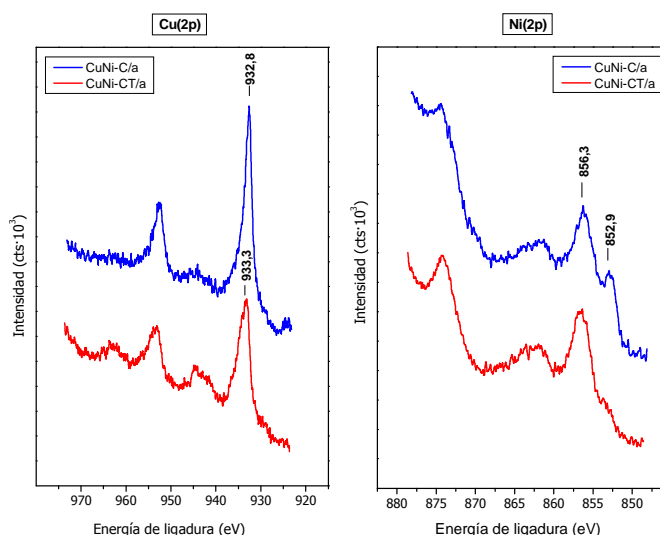


Figura 5.30. Efecto de la adición de Gd o Tb en el espectro de las zonas Cu(2p) y de Ni(2p) para las muestras indicadas tras los ensayos CH₄-TPR mostrados en la fig. 5.17.

Un detalle interesante es la energía de ligadura a la que surge el pico atribuido al orbital $2p_{3/2}$ de especies Ni^{2+} . Generalmente, la energía de ligadura a la que aparece este pico es menor (en torno a 853,3 eV para NiO [92]). Sin embargo, para los *cermets* estudiados en esta Tesis Doctoral la energía de ligadura es superior:

856,3 eV. Esta diferencia podría ser debida a la interacción de esta especie con la fase cerámica [93,94], de forma similar a lo observado en sistemas de óxido de cerio dopados con Cu^{2+} [95], en los que se mostró (en base a datos de absorción de rayos X) que dicha interacción favorece un estado de oxidación mayor que el observado en ausencia de CeO_2 .

A nivel composicional los sistemas muestran diferentes características en función de la fase metálica y la presencia o ausencia de elementos dopantes. De este modo, mientras que los *cermets* de CuNi presentan un ligero enriquecimiento superficial en Ni que se ve influenciado ligeramente por la presencia de los elementos dopantes (como se ha observado por XRD), los sistemas de CuFe muestran un enriquecimiento superficial en Cu razonablemente superior al nominal (0,5) siendo este incremento, además, de mayor magnitud al introducir Gd en la composición, como puede concluirse de los datos de la tabla 5.29.

Tabla 5.29. Análisis composicional mediante XPS para los *cermets* indicados tras los ensayos CH_4 -TPR mostrados en la fig. 5.17, donde M = Ni o Fe y L = Gd o Tb según corresponda.

| Muestra | $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{M})$ | $(\text{Cu}+\text{M})/(\text{Ce}+\text{L})$ | $\text{Ce}/(\text{Ce}+\text{L})$ |
|------------------|----------------------------------|---|----------------------------------|
| CuNi-C/a | 0,45 | 0,35 | 1,0 |
| CuNi-CG/a | 0,48 | - | - |
| CuNi-CT/a | 0,47 | 0,34 | 0,6 |
| CuFe-C/a | 0,69 | 1,41 | 1,0 |
| CuFe-CG/a | 0,81 | 0,62 | 0,83 |

La segregación del cobre hacia la superficie se deberá a que este metal presenta un valor más bajo de energía de superficie que el hierro [96] lo que hace que incluso pueda llegar a formar una capa uniforme [97]. Sin embargo, este fenómeno no se observa para los *cermets* de CuNi aun habiéndolo descrito otros autores [98], lo que pudiera deberse a una mejor interacción entre los componentes en ese caso que favorece un mayor grado de homogeneidad. En cualquier caso, respecto a los sistemas de CuNi, se puede destacar que la buena correspondencia de la proporción observada entre los dos metales respecto de la nominal sugiere la formación de una aleación, como ya se había indicado en la sección 5.8.2.1.

Otro aspecto relevante que se observa mediante XPS es la distinta segregación de las fases constituyentes, metálica y cerámica, mostrada por los diferentes sistemas. En la tabla 5.29 puede verse cómo los *cermets* de CuNi presentan una deficiencia bastante acusada de especies metálicas a nivel superficial (valor nominal 1,89) tras haber sido sometidos al ensayo con metano, ocurriendo de igual

manera para el *cermet* de Fe y Gd. Por el contrario, la muestra CuFe-C/a no muestra una reducción tan drástica de especies metálicas en superficie respecto del valor esperado (1,94). Esto puede atribuirse a dos fenómenos complementarios: por una parte, la considerable acumulación de carbón grafítico (~284,6 eV) sobre la superficie de las muestras de CuNi (véase sección 5.8.1), y más concretamente sobre aquellas que presentan Gd o Tb en su composición, podría estar favoreciendo un “efecto pantalla” sobre la fotoemisión que explicaría, al menos en parte, la baja proporción de fase metálica en dichas muestras. Por otro lado, se ha descrito que para sistemas análogos a los que aquí nos ocupan, sometidos a procesos de reducción a temperaturas elevadas, podría ocurrir un proceso de “decoración” tipo SMSI (*strong metal-support interaction*), en el que las partículas metálicas serían recubiertas por la fase cerámica [93,99], lo que reduciría igualmente la proporción de fase metálica en superficie. Particularmente, el descenso de la proporción de especies metálicas observado para el *cermet* CuFe-C/a, para el cual la cantidad de coque detectada en su superficie ha sido relativamente baja, estaría indicando la existencia de procesos de “decoración” de las partículas metálicas. Del mismo modo, el mayor descenso de este parámetro observado para el *cermet* CuFe-CG/a, en el que la cantidad de residuos carbonosos originados ya comienza a ser reseñable, validaría la hipótesis de la complementariedad de los procesos de “decoración” y “efecto pantalla”.

Seguidamente, se muestra en la tabla 5.30 este mismo tipo de análisis composicional basado en los datos obtenidos mediante XPS para los *cermets* bimetálicos de CuNi prerreducidos bajo H₂ a 773 K y tras haber sido sometidos a los ensayos CH₄-TPR:

Tabla 5.30. Análisis composicional mediante XPS para los *cermets* prerreducidos indicados tras los ensayos CH₄-TPR mostrados en la fig. 5.18, donde M = Ni o Fe y L = Gd o Tb según corresponda.

| Muestra | Cu/(Cu+M) | (Cu+M)/(Ce+L) | Ce/(Ce+L) |
|-----------|-----------|---------------|-----------|
| CuNi-CG/a | 0,49 | 0,35 | 0,41 |
| CuNi-CT/a | 0,53 | 0,25 | 0,37 |

Puede observarse que el *cermet* dopado con Gd contiene una proporción menor de Cu en superficie respecto al dopado con Tb. Además, este catalizador parece presentar una mayor cantidad relativa de especies metálicas en superficie. Finalmente, en la última columna de la tabla 5.30 puede apreciarse un enriquecimiento en los elementos dopantes Gd o Tb que experimenta la superficie del catalizador para estos sistemas prerreducidos bajo H₂, a diferencia de lo

observado cuando se parte de un estado oxidado en los sistemas (Tabla 5.29) en los que dicho enriquecimiento superficial sería apreciablemente menor.

5.8.2.3. Área BET

Tras los ensayos de reducción a temperatura programada con CH_4 , ha podido observarse un incremento del área específica en los *cermets* bimetalícos de CuNi oxidados dopados con Gd o Tb, que podría estar relacionado con los depósitos carbonosos generados teniendo en cuenta los datos estructurales obtenidos mediante XRD y Raman al comparar los sistemas antes y después de los ensayos CH_4 -TPR. De este modo, el área BET observada ha sido de 5 y 6 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para CuNi-CG/a y CuNi-CT/a, respectivamente. Para el resto de catalizadores el valor obtenido se encontraba siempre por debajo del límite de resolución de la técnica.

5.8.3. Caracterización morfológica, estructural y textural tras los ensayos TPO

5.8.3.1. Difracción de rayos X

En la figura 5.31 se muestran los difractogramas de rayos X para los *cermets* bimetalícos de CuNi preoxidados tras los ensayos TPO realizados para caracterizar los residuos carbonosos generados en el transcurso de los ensayos CH_4 -TPR.

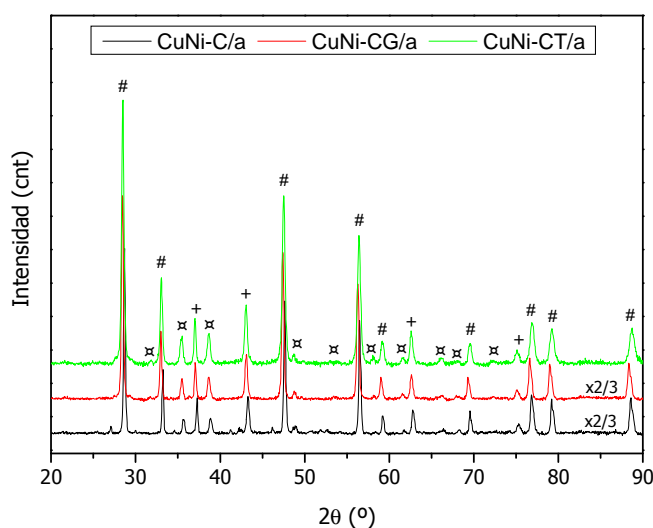


Figura 5.31. Difractogramas de rayos X de las muestras indicadas tras los ensayos TPO mostrados en la fig. 5.19. Fases cristalinas presentes: (#) fluorita, CeO_2 u óxidos mixtos estructuralmente relacionados; (+) $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$; (x) CuO .

En esta figura se aprecia la reversibilidad, en cuanto a estado de oxidación y fases presentes, de las especies presentes en las muestras estudiadas. El tratamiento de oxidación permite que los elementos presentes recuperen su estado de oxidación y fase iniciales. Los picos del difractograma pueden asignarse a los patrones JCPDS 34-394 para los óxidos de cerámicos isoestructurales, 78-0646 para el óxido mixto rico en Ni y 72-0629 para el CuO. La tabla 5.31 muestra los valores para los parámetros de red de las fases presentes.

Tabla 5.31. Resumen de los parámetros obtenidos a partir de los difractogramas de la fig. 5.30 para los *cermets* indicados.

| Muestra | F. Fluorita | Ni _{0,85} Cu _{0,15} O | CuO | | | |
|-----------|-------------|---|-------|-------|-------|-------|
| | a (Å) | a (Å) | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) |
| CuNi-C/a | 5,410 | 4,190 | 4,689 | 3,419 | 5,133 | 99,35 |
| CuNi-CG/a | 5,411 | 4,187 | 4,681 | 3,420 | 5,126 | 99,31 |
| CuNi-CT/a | 5,393 | 4,185 | 4,682 | 3,413 | 5,126 | 99,35 |

Los valores obtenidos para la fase fluorita son relativamente similares a los obtenidos para los materiales frescos. La variación más relevante la experimenta el *cermet* dopado con Tb, cuya red parece haber experimentado cierta contracción. Ésta debe estar relacionada con la modificación de la proporción de especies del par redox Tb⁴⁺/Tb³⁺ (aumentando la cantidad de Tb⁴⁺), favorecida por el tratamiento oxidante tras el ensayo CH₄-TPR. Hay que destacar que para el *cermet* CuNi-C/a se observa un crecimiento mayor para el parámetro de red del óxido mixto de Ni-Cu. Dicho incremento podría estar indicando cierto enriquecimiento en Cu en esa fase, que produciría un aumento de este valor, favorecido por la generación intermedia de aleaciones Cu-Ni, de acuerdo con los datos de XRD anteriormente reportados.

En la tabla 5.32 se presenta el tamaño medio de cristal para estos sistemas. Puede apreciarse, al igual que se ha visto para el resto de catalizadores estudiados, la disminución general del tamaño medio de cristal al añadir los elementos dopantes. En cualquier caso, parece verse favorecido un mayor tamaño medio de los cristales de CuO para el *cermet* CuNi-CG/a.

Tabla 5.32. Tamaño medio de cristal (nm) obtenido a partir de los difractogramas de la fig. 5.30 para los *cermets* indicados.

| Muestra | Fase Fluorita | Ni _{0,85} Cu _{0,15} O | CuO |
|-----------|---------------|---|------|
| CuNi-C/a | 38,8 | 32,1 | 27,7 |
| CuNi-CG/a | 32,8 | 31,5 | 29,2 |
| CuNi-CT/a | 27,2 | 28,8 | 23,6 |

En la figura 5.32 se muestran los difractogramas de rayos X para los *cermets* bimetalicos de CuFe tras ser sometidos a los ensayos TPO a 1173 K (después de los correspondientes ensayos CH₄-TPR). Esta figura revela como el tratamiento oxidante permite básicamente recobrar el estado de oxidación inicial de todos los componentes. Sin embargo, en este caso, hay que destacar la aparición tras la oxidación de una fase cristalina con estructura magnetita (JCPDS 75-1609), no presente en las muestras iniciales (Fig. 5.12). Se debe tener en cuenta que la presencia de esta fase hace que aumente mucho la intensidad del pico a 35,6° que solapa con uno de los picos atribuidos al CuO con estructura tenorita (JCPDS 72-0629). En todo caso, la intensidad de los picos característicos de esta fase es baja y una gran mayoría de ellos presenta posiciones coincidentes con los picos de otras fases presentes por lo que sería necesario un estudio en mayor profundidad (e.g., mediante método Rietveld) para poder conocer los valores de sus parámetros cristalográficos de forma correcta.

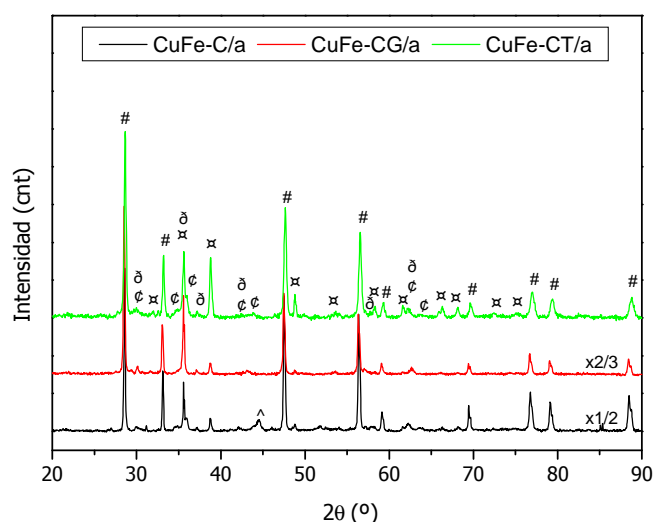


Figura 5.32. Difractogramas de rayos X de las muestras indicadas tras los ensayos TPO mostrados en la fig. 5.19. Fases cristalinas presentes: (#) fluorita, CeO₂ u óxidos mixtos estructuralmente relacionados; (ϕ) CuFe₂O₄; (δ) Fe₃O₄; (⚡) CuO; (^) Ni, perteneciente al portamuestras.

Tabla 5.33. Resumen de los parámetros obtenidos a partir de los difractogramas de la fig. 5.31 para los *cermets* indicados.

| Muestra | F. Fluorita | CuFe ₂ O ₄ | | CuO | | | |
|-----------|-------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | a (Å) | a (Å) | c (Å) | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) |
| CuFe-C/a | 5,412 | 5,840 | 8,639 | 4,691 | 3,421 | 5,130 | 99,42 |
| CuFe-CG/a | 5,411 | 5,832 | 8,657 | 4,696 | 3,413 | 5,102 | 99,21 |
| CuFe-CT/a | 5,400 | 5,838 | 8,625 | 4,700 | 3,414 | 5,132 | 99,50 |

Por otro lado, puede verse en la tabla 5.33 que los valores obtenidos para el parámetro de red de la estructura fluorita de la fase cerámica son muy similares a

los mostrados por los materiales frescos. En cuanto al tamaño de cristal para las distintas fases de esta serie de *cermets*, la tabla 5.34 muestra cómo la introducción de los elementos lantánidos en la estructura de los óxidos de cerio favorece, aunque en menor medida que en anteriores ocasiones, el descenso del tamaño de cristal. Sin embargo, este efecto parece perderse si se observan los tamaños de los cristales para las especies de la fase metálica, como ya ocurría para los materiales frescos. Se puede destacar el incremento que ha experimentado el tamaño medio de cristal del óxido de cerio dopado con Gd, respecto del *cermet* fresco.

Tabla 5.34. Tamaño medio de cristal (nm) obtenido a partir de los difractogramas de la fig. 5.31 para los *cermets* indicados.

| Muestra | Fase Fluorita | CuFe ₂ O ₄ | CuO |
|-----------|---------------|----------------------------------|------|
| CuFe-C/a | 58,2 | 28,4 | 31,4 |
| CuFe-CG/a | 53,2 | 27,4 | 37,5 |
| CuFe-CT/a | 37,0 | 38,2 | 34,3 |

5.8.3.2. Área BET

Tras el ensayo TPO los valores obtenidos para el área específica se encontraron en todos los casos fuera del límite de resolución de la técnica, sugiriendo que efectivamente el aumento detectado en alguno de los sistemas tras los ensayos CH₄-TPR debe estar relacionado con los depósitos carbonosos generados en el transcurso de los mismos (sección 5.8.2.3.).

5.9. Discusión general sobre relación estructura/actividad de los *cermets* bimetálicos

La caracterización físico-química de los *cermets* bimetálicos frescos mediante las técnicas de medida de área BET, XRD y espectroscopía Raman ha puesto de manifiesto las modificaciones que experimentan las distintas series de *cermets* al incorporar a su composición el componente Cu (básicamente en forma de CuO). Hay que destacar, en primer lugar, la disminución del área superficial hasta valores por debajo del límite de resolución de la técnica (i.e., $\sim 3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) para todos los *cermets* sintetizados. Un primer aspecto general a tener en cuenta y que se abordó en la primera parte de este capítulo está relacionado con el hecho de que la incorporación de los metales de transición junto con la fase cerámica para generar los *cermets* produce una reducción significativa del área específica respecto a la mostrada por los óxidos de cerio. Por otra parte, ya se había observado en trabajos anteriores realizados por este mismo grupo, la elevada susceptibilidad del cobre a los fenómenos de sinterización térmica, cuya presencia favorece un descenso muy importante del área superficial al calcinarlo en aire a temperaturas tan elevadas [58]. No es de extrañar, por tanto, que la introducción de este elemento para formar los *cermets* bimetálicos produzca una importante disminución del área superficial de los materiales respecto de los monometálicos. El análisis mediante XRD ha mostrado cómo el tratamiento térmico empleado para la obtención de los catalizadores oxidados favorece la obtención de estructuras con elevada cristalinidad. En ambas series de catalizadores se observa la generación de un óxido mixto que implica a las especies metálicas presentes en cada uno de ellos (Cu-Ni y Cu-Fe), apareciendo, también, cristales de CuO aislados. Es decir, sólo una parte del cobre consigue formar un precursor tipo óxido mixto con el segundo metal de transición. En cualquier caso, en buen acuerdo con los datos de área BET, la presencia de cobre ha favorecido los fenómenos de sinterización, lo que ha generado un aumento importante del tamaño medio de los cristales para todas las fases respecto a los mostrados por los materiales de referencia y los *cermets* monometálicos. Por otro lado, al igual que ocurría para los sistemas monometálicos, no se observan variaciones importantes de los parámetros cristalográficos que indiquen la incorporación de los elementos metálicos en la estructura fluorita de la fase cerámica, lo que evidencia, por tanto, la segregación de las distintas fases constituyentes generando materiales tipo *composite*. Esta misma conclusión se extrae

del análisis de los materiales frescos mediante espectroscopía Raman, en cuyos espectros no se observan modificaciones de relevancia suficiente que hagan pensar en la formación de soluciones sólidas del tipo mencionado. Finalmente, parece producirse (en base a los datos Raman) cierta disminución de la concentración de vacantes aniónicas en los materiales con la incorporación de Cu. Esto estará probablemente relacionado con el aumento de los fenómenos de sinterización anteriormente mencionados.

Los ensayos de actividad redox realizados mediante H₂-TPR sobre los *cermets* bimetálicos preoxidados permiten observar las importantes modificaciones que la adición de los diferentes elementos dopantes (Gd o Tb), producen sobre la reducibilidad de los sistemas. En líneas generales, se ha observado cómo la incorporación de los elementos dopantes, favorece el descenso de la energía de activación necesaria para el comienzo de la reducción de la fase metálica. Además, la presencia de los citados elementos dopantes provoca modificaciones relativamente importantes en los perfiles de reducción de los sistemas, incrementando en gran medida el número de especies reducibles a temperaturas más bajas. La aparición de ambos fenómenos sugiere la existencia de varios efectos complementarios que afectan al comportamiento mostrado por los materiales frente a la interacción con H₂. Inicialmente, podrán descartarse, a falta de un análisis en mayor profundidad, los efectos que el área superficial pueda estar ejerciendo en cualquier caso ya que los valores obtenidos son bajos ($< 3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) en todos ellos. Por otra parte, hay que tener en cuenta la disminución producida en el tamaño medio de cristal en presencia de los citados elementos dopantes, dado que dicha disminución de tamaño podría favorecer la reducibilidad de las especies. En ese sentido, la disminución del tamaño de los cristales pertenecientes a las fases metálicas en los *cermets* a los que se ha añadido Gd o Tb está indicando una modificación de la interacción existente entre las fases presentes, metálica y cerámica. Esta nueva interacción es probablemente la causante de la distinta evolución observada en los perfiles de reducción, considerando que en cualquier caso los cristales de los óxidos metálicos presentan tamaños relativamente grandes para los que no cabría esperar grandes diferencias en su reducibilidad en base exclusivamente a diferencias de tamaño. En ese sentido, es probable que las mejores propiedades de conductividad iónica que presentan los *cermets* dopados estén favoreciendo la capacidad de reducción de los materiales. En cualquier caso, parece evidente la aparición de un

efecto de fuerte interacción entre las fases presentes, que experimenta modificaciones al introducir los elementos dopantes en la fase cerámica.

Los ensayos de actividad catalítica/redox con metano realizados sobre los *cermets* bimetálicos preoxidados como material de partida muestran una evolución de los productos semejante en ciertos aspectos a la observada para los *cermets* monometálicos. A simple vista se aprecia cómo la introducción de Cu en los *cermets* limita, en cierta medida, la actividad de los otros metales, Ni y Fe. Este efecto puede observarse comparando los valores de conversión obtenidos para ambos sistemas bimetálicos en las tablas 5.17 y 5.18, respecto de los obtenidos para los monometálicos (tablas 5.6 y 5.7). Además, puede verse cómo el comienzo de la reducción se desplaza a temperaturas más elevadas para los catalizadores bimetálicos. El primer hecho (disminución general del grado de conversión) probablemente esté relacionado con la disminución del área superficial que afecta también al tamaño de los cristales de los óxidos de dichos metales y con ella a la cantidad de especies activas a nivel superficial, que reducirá la capacidad general de activación del metano en la superficie del catalizador. Por otro lado, el hecho de que sea necesaria una temperatura más elevada para que el metano comience a reaccionar apunta a la modificación de los centros más activos como consecuencia de la generación de un óxido mixto con el segundo metal (Ni o Fe) de partida, de acuerdo a los datos de XRD.

Un fenómeno a destacar en la actividad de los *cermets* bimetálicos es el descenso de la selectividad hacia la producción de H_2 (véanse también tablas 5.7 y 5.8). De igual modo, este hecho podría deberse fundamentalmente a un descenso en la disponibilidad de sitios activos de Ni^0 o Fe^0 para la activación del metano, como consecuencia de los fenómenos de sinterización observados mediante XRD y datos de área BET. Esto influirá negativamente en las reacciones de oxidación parcial y pirólisis, todo ello como consecuencia de la introducción del cobre en los sistemas. De hecho, este mismo descenso se aprecia también para la producción de especies carbonosas, confirmando que la correspondiente reacción de pirólisis ocurre en menor medida.

Otro aspecto relevante que puede apreciarse en los ensayos CH_4 -TPR sobre los *cermets* bimetálicos es la mayor actividad de éstos al emplear elementos dopantes de la fase fluorita (Gd o Tb). Esta mejora se traduce en un aumento de la conversión de metano y de la selectividad hacia la producción de H_2 y residuos carbonosos

depositados, como se observa en las tablas 5.17 y 5.18. Este efecto promotor, ya presente en los *cermets* monometálicos aunque quizá no de forma tan evidente, sugiere, de igual modo que se ha mencionado anteriormente, la gran relevancia de las interacciones entre las fases presentes.

Cabe señalar las diferencias significativas que se observan en el tramo isoterma (a 1173 K, al final del ensayo) de los perfiles CH₄-TPR para los *cermets* de CuFe preoxidados al añadir Gd o Tb. Para estos *composites*, se aprecia cómo CO y H₂ experimentan un retardo en su aparición, observándose un desplazamiento hacia tiempos más elevados. Debido a que está relacionado con la producción de H₂, no parece que pueda involucrarse en este fenómeno, dentro de las fases presente en los sistemas, más que al óxido mixto de Cu-Fe.

La caracterización de los *cermets* bimetálicos preoxidados usados (tras los ensayos CH₄-TPR) mediante XRD permite observar la formación de dos óxidos de cerio en los cuales éste se encuentra parcialmente reducido (Ce³⁺) únicamente en los *cermets* a los que no se han adicionado elementos dopantes (i.e., Ce₂O₃, para CuNi-C/a y FeCeO₃, para CuFe-C/a). La formación de estos compuestos tras el tratamiento reductor refuerza la idea de que la introducción de Gd o Tb en la red fluorita del CeO₂ incrementa la estabilidad de su estructura haciéndola más resistente, como ya se había comentado en el capítulo anterior.

Así mismo, se aprecia en los difractogramas de la figura 5.23 la generación de una aleación de Cu y Ni cuya composición parece verse afectada por la presencia de los dopantes lantánidos: Gd o Tb. Según el análisis realizado en la sección 5.8.2.1, la incorporación a la composición de Gd o Tb parece favorecer el enriquecimiento de la aleación en alguno de los metales, provocando, a su vez, que la aleación que se encuentra en la superficie esté enriquecida en el otro. Esto está posiblemente relacionado con la creación de las correspondientes aleaciones en cuanto al momento en que se produce la reducción de cada uno de los metales presentes como función también de las respectivas interacciones con las correspondientes fases cerámicas presentes en cada uno de los materiales. Análisis en ese sentido serán abordados en el siguiente capítulo mediante experimentos de absorción de rayos X sobre materiales análogos. Para el *cermet* CuNi-CG/a se aprecia una segregación más pronunciada de los componentes de la aleación, sugiriendo que la aleación superficial podría estar enriquecida en Ni (datos procedentes del análisis mediante XRD). Teniendo en cuenta la mayor capacidad mostrada por éste para la

activación del metano, su mayor presencia a nivel superficial podría favorecer (desde el momento en que se genere la misma) un incremento relativo de la conversión de metano como bien puede observarse en los ensayos CH₄-TPR. Por su parte, para los *cermets* de CuFe se observan picos claramente diferenciados atribuibles a cada una de las especies metálicas presentes: Cu y Fe. Esto indica que, en este caso, prima la segregación de las especies durante el tratamiento reductor. Es probable que la diferencia existente en los procesos de reducción que sigue cada una de estas especies, observadas igualmente durante los ensayos H₂-TPR, pueda estar dificultando la interacción entre las fases reducidas y favorezca la sinterización de las especies de forma individual. Por último, respecto al tamaño de cristal generado para la fase fluorita durante la reducción de los *cermets* con metano hay que destacar que no se aprecia para ninguna de las muestras un grado de sinterización que genere cristales de tamaño mayor que el presente en las muestras iniciales. Respecto de las fases metálicas, la aleación de Cu-Ni no muestra tamaños de cristal muy superiores a los mostrados por los óxidos precursores en los materiales frescos. Esto podría estar relacionado con la interacción entre los óxidos cerámicos y la fase metálica, que prevendría la sinterización de las partículas. Para el sistema de CuFe, al igual que para los *cermets* de CuNi, no se aprecian incrementos significativos en el tamaño de los cristales de la fase metálica, respecto a los observados en los *cermets* frescos. Hay que destacar, que ambas fases presentan tamaños muy dispares, presentando el Cu cristales relativamente más grandes, lo que vuelve a poner de manifiesto la mayor susceptibilidad del Cu frente a los procesos de sinterización [59].

El análisis textural realizado mediante las medidas de área BET no muestra variaciones importantes, no llegando más que en dos casos particulares a superar el límite de la técnica. Como se comentó anteriormente, es probable que la significativa deposición de especies carbonosas sobre la superficie de los catalizadores explique esas diferencias, como pone de manifiesto el hecho de que su eliminación mediante oxidación (ensayos TPO) devuelva los sistemas a valores no detectables de área superficial específica.

El análisis mediante espectroscopía XPS de los catalizadores oxidados usados muestra cómo el tratamiento reductor produce un cierto enriquecimiento superficial en los elementos dopantes Gd y Tb. Como quiera que la presencia de Gd y Tb puede asociarse a la aparición de vacantes aniónicas (véase Capítulo 4), la segregación de estas especies hacia la superficie podría estar provocando una mayor

concentración de defectos a nivel superficial, que a su vez podrían actuar como centros activos para la activación del metano [22,48,49], lo que generaría un efecto positivo sobre la actividad. Este fenómeno se encuentra en concordancia con los mejores resultados, en términos de conversión total de metano, observados para los *cermets* dopados. Otro aspecto revelado en el análisis XPS que podría tener una repercusión significativa sobre la actividad es la posible presencia de procesos de “decoración” de las partículas metálicas por parte de la fase cerámica. En este sentido, es posible que el recubrimiento de las partículas metálicas por parte de la fase cerámica, que por un lado podría disminuir la cantidad de centros metálicos activos, pueda estar incrementando la resistencia de los catalizadores favoreciendo la gasificación de las especies carbonosas depositadas. Si bien hay que destacar que en esta clase de experimentos empleando únicamente metano seco como reactivo, es relativamente difícil obtener datos contrastables en cuanto a la resistencia de los sistemas frente a la desactivación debido al agotamiento del oxígeno.

La caracterización de los depósitos carbonosos generados durante los ensayos CH₄-TPR muestra, por un lado, que la cantidad de coque depositada está, como era esperable de manera general, ligada a la actividad de los sistemas, siendo el sistema más activo el que mayor cantidad de residuos genera. Además, se observa que la naturaleza de las especies depositadas varía en función de la composición del *cermet*. De este modo, vuelve a quedar patente la relevancia de los fenómenos de interacción entre las fases presentes y la modificación de la naturaleza de dicha interacción con la adición de los elementos dopantes.

La caracterización mediante XRD y espectroscopía XPS de los *cermets* prerreducidos bajo H₂ a 773 K y usados en los ensayos CH₄-TPR revela algunas de las modificaciones llevadas a cabo en los sistemas al someterlos al tratamiento de activación *in situ*. En primer lugar, el menor tamaño medio de los cristales para los *cermets* prerreducidos del sistema CuNi, parece indicar que el tratamiento con H₂ modifica la interacción entre las fases metálica y cerámica de tal modo que, en este caso, se previene la sinterización de las partículas. Este hecho podría estar relacionado con el efecto de “decoración” de las partículas metálicas favorecido durante el tratamiento reductor con H₂. Por su parte, en los *cermets* de la serie CuFe se aprecia, al igual que ocurría para los catalizadores preoxidados, un mayor crecimiento del tamaño de los cristales de las especies que componen la fase metálica, salvo alguna excepción. Este fenómeno sugiere la aparición de un efecto sinérgico entre el Cu y el Ni que, al alearse, limita la sinterabilidad del Cu. Esta

hipótesis viene apoyada por el hecho de que este efecto no parece tener lugar para los sistemas de CuFe, para los cuales no se observa la generación de una aleación. Por otra parte, los resultados procedentes del análisis composicional mediante XPS confirman el posible enriquecimiento de la aleación que se encuentra en la superficie del *cermet* CuNi-CG/a observado mediante XRD. El mayor enriquecimiento de las partículas superficiales de la aleación en Ni, así como el enriquecimiento superficial en los cationes dopantes Gd o Tb, aporta evidencias significativas de las razones por las cuales estos *cermets* son particularmente activos con respecto al resto de sistemas analizados.

5.10. Estudio de la compatibilidad de los materiales en el contexto de pilas SOFC

5.10.1. Coeficiente de expansión térmica

En la figura 5.33 se recogen los resultados para la determinación del coeficiente de expansión térmica (TEC) en los *cermets* bimetálicos. Dichos estudios han sido realizados en atmósfera de aire o de H₂ (10% H₂/N₂) para el intervalo de temperatura de 473-1023 K.

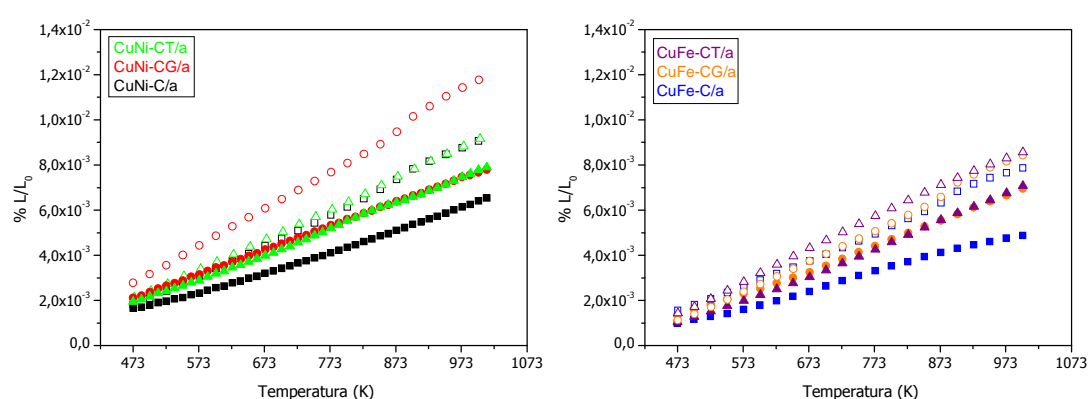


Figura 5.33. Perfiles de expansión térmica para los *cermets* bimetálicos indicados en atmósfera de aire (■, ●, ▲) y en atmósfera de H₂ (□, ○, △).

Los coeficientes de expansión térmica promedio, obtenidos a partir de cada una de las pendientes de las gráficas de la figura 5.32 en el intervalo de temperatura, se muestran la tabla 5.35.

Tabla 5.35. TEC para los *cermets* bimetálicos indicados en atmósfera oxidante y reductora.

| F. Metálica → F. Cerámica ↓ | TEC (K ⁻¹) | | | |
|--------------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | CuNi | | CuFe | |
| | Aire | H ₂ | Aire | H ₂ |
| C/a | 9,3·10 ⁻⁶ | 14,2·10 ⁻⁶ | 7,8·10 ⁻⁶ | 12,4·10 ⁻⁶ |
| CG/a | 10,7·10 ⁻⁶ | 15,8·10 ⁻⁶ | 10,8·10 ⁻⁶ | 14,4·10 ⁻⁶ |
| CT/a | 11,3·10 ⁻⁶ | 13,5·10 ⁻⁶ | 11,7·10 ⁻⁶ | 13,9·10 ⁻⁶ |

Los valores de TEC obtenidos se encuentran comprendidos entre 7,8-11,7·10⁻⁶ K⁻¹ bajo atmósfera oxidante y entre 12,4-15,8·10⁻⁶ K⁻¹ en condiciones reductoras. Se aprecia cómo la presencia de los metales más refractarios, Ni y Fe, favorece la obtención de valores inferiores comparados con los *cermets* monometálicos de Cu en cualquiera de las dos atmósferas [87]. Este hecho puede deberse, en el caso de la atmósfera reductora, a la mayor energía de cohesión (que influiría en la misma dirección que lo haría la generación de la aleación para el *cermet* de CuNi) que

presentan Ni y Fe respecto al Cu. Al mismo tiempo, se aprecia un incremento del TEC para los *cermets* en atmósfera reductora respecto a los valores obtenidos en atmósfera oxidante. Esto, a su vez, puede estar relacionado con la reducción de las fuerzas de cohesión en la fase reducida del óxido lantánido, provocada por el decrecimiento simultáneo de la carga del catión y el número de aniones [87]. Por último, se observa, en la mayoría de los casos, un incremento del TEC tras la incorporación de Gd o Tb en la estructura fluorita, que puede ser debido además al incremento en el número de vacantes de oxígeno y al decrecimiento simultáneo en la carga media del catión al sustituir iones Ce^{4+} por Gd^{3+} o Tb^{3+} . Comparando el efecto de los dos dopantes, los valores del TEC obtenidos con Tb son mayores en las muestras bajo condiciones oxidantes, y menores en estado reducido. Este efecto probablemente se debe a la acción complementaria de varios factores: la mayor concentración de dopante en el caso del Tb (20% at.) y las diferencias entre los radios iónicos de las diferentes especies Gd^{3+} , Tb^{3+} y Tb^{4+} .

Cabe destacar a efectos de compatibilidad térmica que, en general, los valores obtenidos están próximos a los encontrados para los electrolitos YSZ ($10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), LSGM ($\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) ($11,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) y GDC (de composición $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) ($12,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), más comúnmente empleados en las pilas SOFC y SOFC-IT.

5.10.2. Compatibilidad química ánodo-electrolito

5.10.2.1. Ensayos de compatibilidad con YSZ

En las figuras 5.34 y 5.35 se muestran los difractogramas de rayos X para los *cermets* bimetálicos de CuNi y CuFe, respectivamente, obtenidos tras los ensayos de compatibilidad química (ver Capítulo 3, sección 3.3.10) para detalles de este tipo de ensayos).

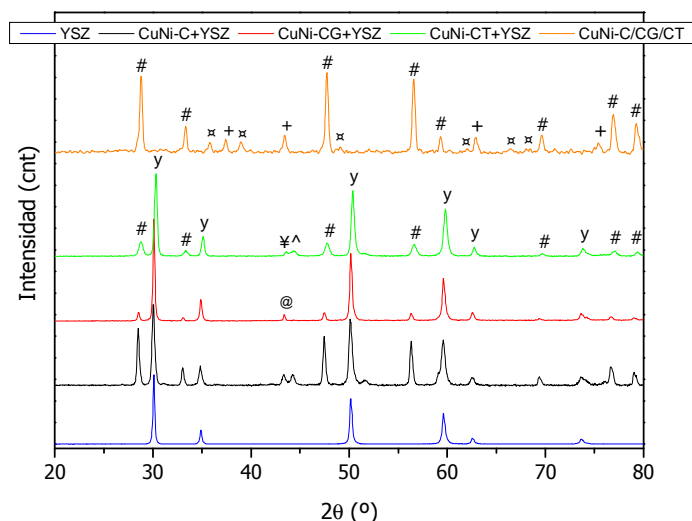


Figura 5.34. Difractogramas de rayos X relativos a los ensayos de compatibilidad química de los *cermets* indicados e YSZ. Fases cristalinas presentes: (#) fluorita, CeO_2 u óxidos mixtos estructuralmente relacionados; (y) YSZ; (+) $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$; (x) CuO ; (¥) Cu ; (^) Ni ; (@) Cu-Ni .

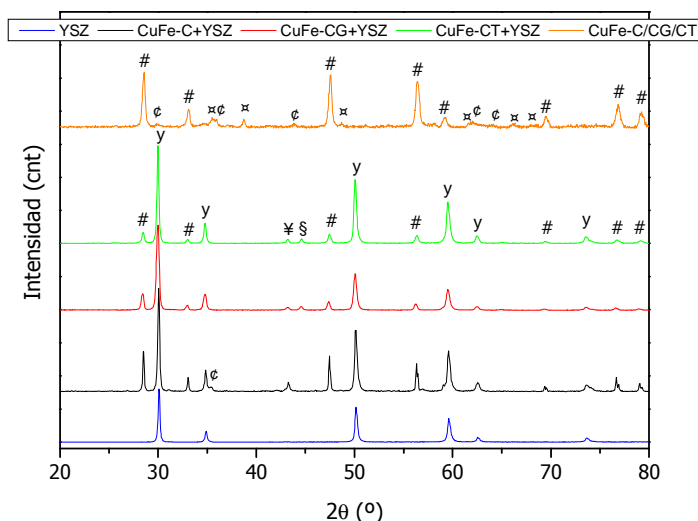


Figura 5.35. Difractogramas de rayos X relativos a los ensayos de compatibilidad química de los *cermets* indicados e YSZ. Fases cristalinas presentes: (#) fluorita, CeO_2 u óxidos mixtos estructuralmente relacionados; (y) YSZ; (φ) CuFe_2O_4 ; (x) CuO ; (¥) Cu ; (§) Fe .

En estas figuras puede observarse cómo tras el tratamiento en atmósfera reductora ($10\% \text{H}_2/\text{N}_2$) en ningún caso se ha producido reacción entre el óxido de cerio o los óxidos mixtos relacionados y el material empleado como electrolito, en este caso YSZ. Tampoco se aprecia ningún cambio de fase, apareciendo mayoritariamente las reflexiones correspondientes a ambas fases cúbicas de la estructura fluorita del óxido de cerio y del óxido de zirconio estabilizado con óxido de ytrio. Cabe destacar que, en general, tras el tratamiento reductor, los picos de difracción atribuibles a las correspondientes óxidos metálicos desaparecen y

aparecen nuevas reflexiones características de las fases metálicas del Cu ($43,3^\circ$, en unidades 2θ en cualquier caso), Ni ($44,5^\circ$) y/o Fe ($44,7^\circ$), derivados de la reducción de los óxidos metálicos existentes en la superficie de los *cermets* tras el tratamiento prolongado en atmósfera de H_2 .

Puede apreciarse la formación de la aleación de Cu-Ni, antes mencionada. Si bien, únicamente aparece de forma clara para el *cermet* CuNi-CG/a. En los otros casos aparecen picos atribuibles a Cu y Ni segregados.

5.10.2.2. Ensayos de compatibilidad con LSGM

En la figura 5.36 y 5.37 se muestran los difractogramas correspondientes a los ensayos de ambos sistemas empleando LSGM.

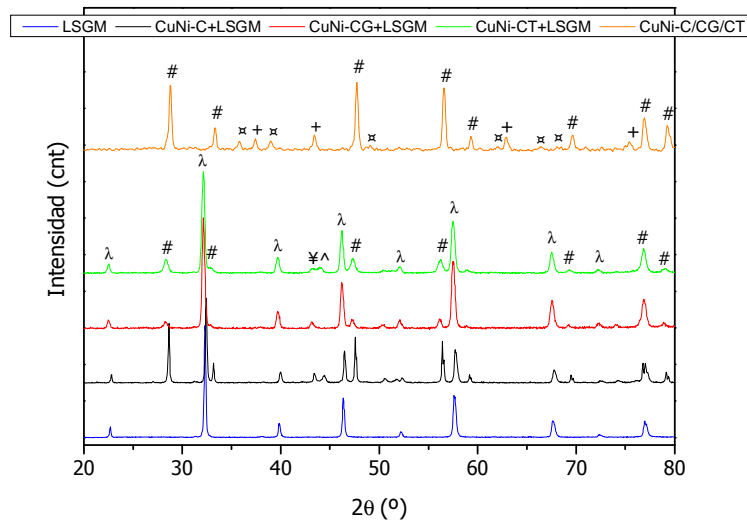


Figura 5.36. Difractogramas de rayos X relativos a los ensayos de compatibilidad química de los *cermets* indicados y LSGM. Fases cristalinas presentes: (#) fluorita, CeO_2 u óxidos mixtos estructuralmente relacionados; (λ) LSGM; (+) $Ni_{1-x}Cu_xO$; (x) CuO ; (¥) Cu; (^) Ni.

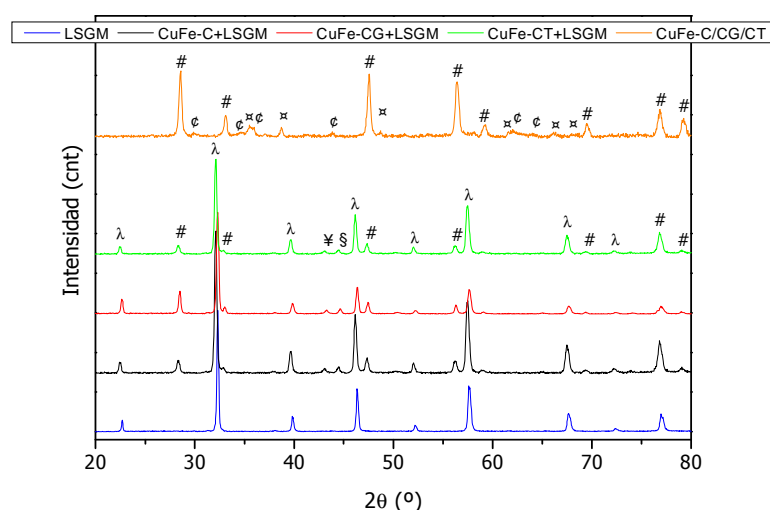


Figura 5.37. Difractogramas de rayos X relativos a los ensayos de compatibilidad química de los *cermets* indicados y LSGM. Fases cristalinas presentes: (#) fluorita, CeO_2 u óxidos mixtos estructuralmente relacionados; (λ) LSGM; (ϕ) CuFe_2O_4 ; (\otimes) CuO ; (¥) Cu ; (§) Fe .

Al igual que ocurre en los casos anteriores, se puede observar que tras el tratamiento en atmósfera reductora en ningún caso se ha producido reacción con el material estudiado como electrolito (LSGM), ni formación de fases nuevas, apareciendo mayoritariamente las reflexiones correspondientes a la estructura fluorita de los óxidos de cerio y la estructura perovskita del LSGM.

Resaltar que la introducción de cobre parece minimizar la difusión del NiO , no habiéndose observado migración del Ni hacia el LSGM observada por K.N. Kim *et al.* en experimentos de similares características [100].

El principal cambio observado en todas las muestras es la desaparición de los picos de difracción atribuibles a los correspondientes óxidos metálicos y la aparición de reflexiones características de las fases metálicas derivadas de la reducción tras el tratamiento prolongado en atmósfera de hidrógeno (10% H_2/N_2). Al igual que ocurría en el caso anterior, parece clara la generación de aleación entre el Cu y el Ni metálico, al menos, para el *cermet* CuNi-CG/a .

5.10.2.3. Ensayos de compatibilidad con GDC

Por último, tras los ensayos en atmósfera reductora de los *cermets* bimetálicos con el óxido de cerio y gadolinio (GDC, en este caso $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$), los difractogramas de rayos X mostrados en las figuras 5.38 y 5.39 permiten descartar la

reacción entre el material anódico y el electrolito, así como los cambios de fase. Exclusivamente se observa la reducción de los óxidos metálicos.

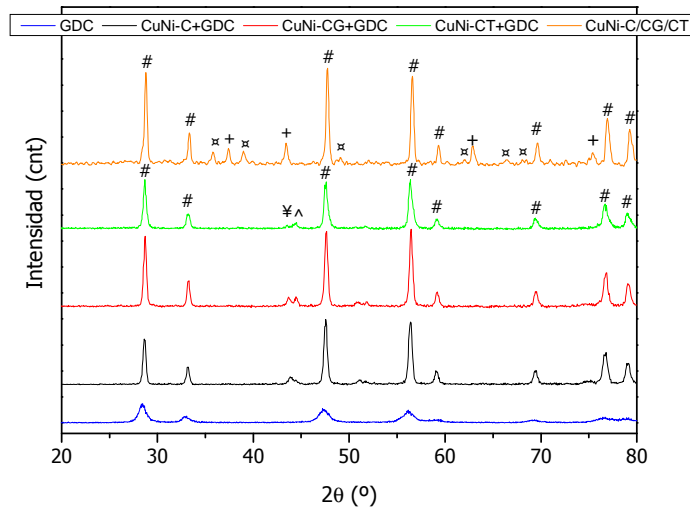


Figura 5.38. Difractogramas de rayos X relativos a los ensayos de compatibilidad química de los *cermets* indicados y GDC. Fases cristalinas presentes: (#) fluorita, CeO_2 u óxidos mixtos estructuralmente relacionados; (+) $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$; (x) CuO , (y) Cu , (^) Ni .

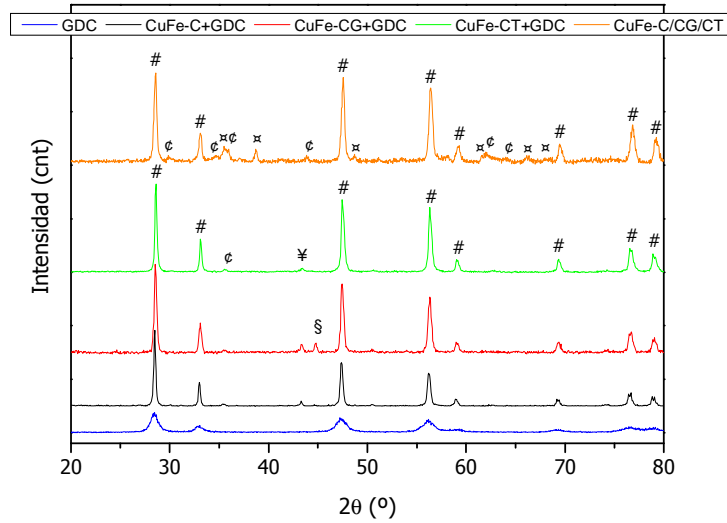


Figura 5.39. Difractogramas de rayos X relativos a los ensayos de compatibilidad química de los *cermets* indicados y GDC. Fases cristalinas presentes: (#) fluorita, CeO_2 u óxidos mixtos estructuralmente relacionados; (ϕ) CuFe_2O_4 ; (x) CuO ; (y) Cu ; (§) Fe .

5.11. Análisis morfológico

5.11.1. Cermets bimetálicos de CuNi

Las imágenes SEM que se muestran a continuación revelan los cambios morfológicos producidos en los *cermets* en función de la composición y del elemento dopante añadido a la misma.

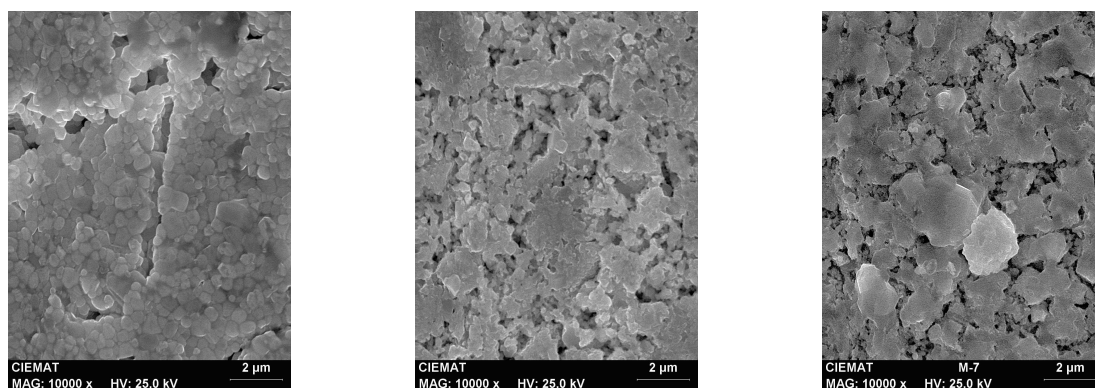


Figura 5.40. Micrografías SEM de los *cermets* bimetálicos de CuNi en atmósfera oxidante. De izquierda a derecha: CuNi-C/a, CuNi-CG/a y CuNi-CT/a.

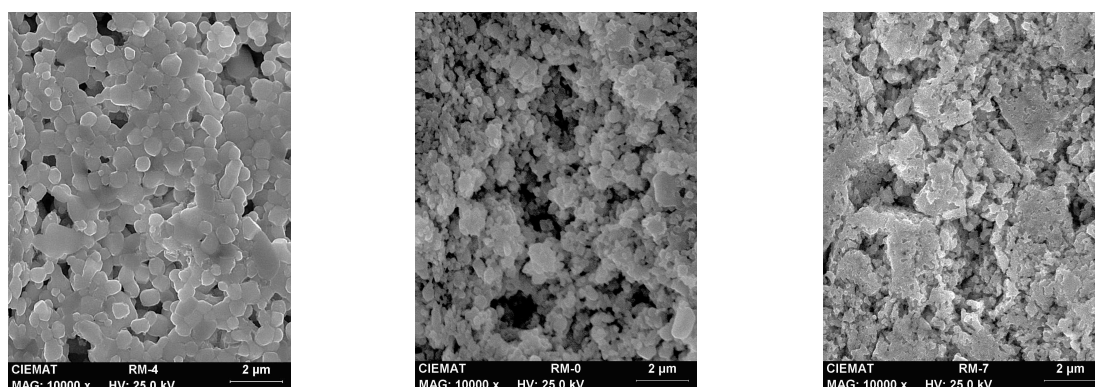


Figura 5.41. Micrografías SEM de los *cermets* bimetálicos de CuNi en atmósfera reductora. De izquierda a derecha: CuNi-C/a, CuNi-CG/a y CuNi-CT/a.

Los estudios morfológicos realizados por SEM revelan cómo al dopar los sistemas con Gd o Tb se pierde cierta homogeneidad en la microestructura (figuras 5.40 y 5.41), observándose la aparición de aglomerados. Se aprecia, además, cómo el tratamiento en atmósfera reductora favorece el aumento de la porosidad, propiedad que parece favorecerse en los *cermets* dopados.

Un estudio en detalle de los sistemas dopados (figura 5.42) permite apreciar con mayor precisión la formación de aglomerados de mayor tamaño para el *cermet* que contiene Tb y una microestructura más irregular.

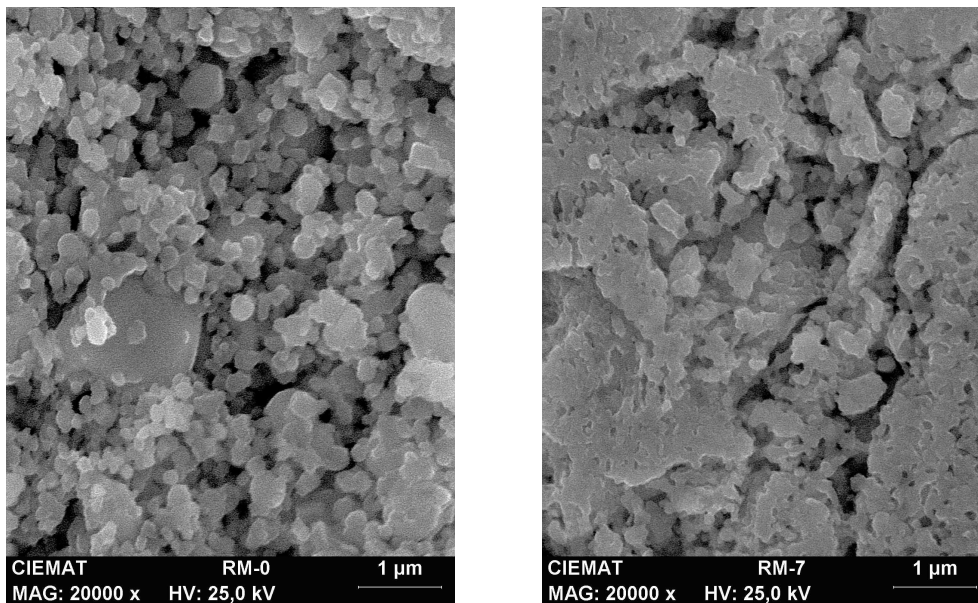


Figura 5.42. Micrografías SEM de los *cermets* bimetalógicos de CuNi en atmósfera reductora. De izquierda a derecha: CuNi-CG/a y CuNi-CT/a.

5.11.2. *Cermets* bimetalógicos de CuFe

Las figuras 5.43 y 5.44 muestran las micrografías de SEM para los *cermets* bimetalógicos de CuFe.

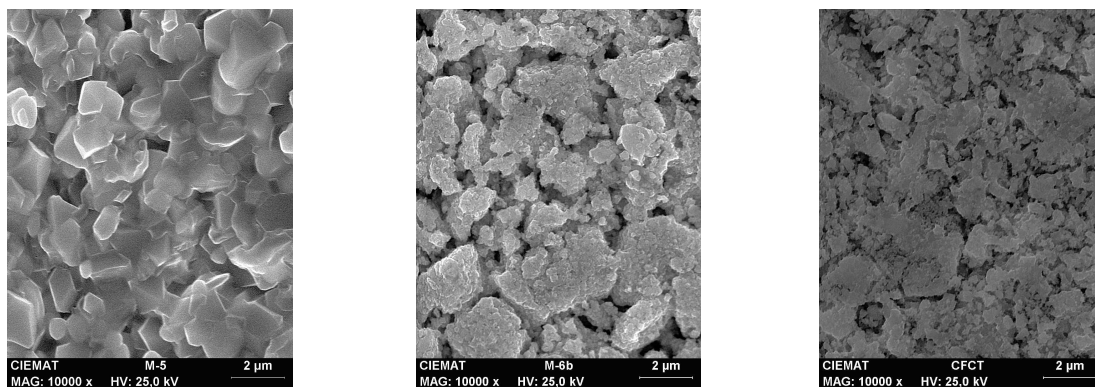


Figura 5.43. Micrografías SEM de los *cermets* bimetalógicos de CuFe en atmósfera oxidante. De izquierda a derecha: CuFe-C/a, CuFe-CG/a y CuFe-CT/a.

En ellas puede verse, al igual que para el caso anterior, cómo es el *composite* CuFe-C/a el que presenta una microestructura más homogénea, así como un tamaño de partícula mayor, alrededor de 2 µm. Del mismo modo, en atmósfera oxidante, la incorporación de Gd o Tb en la microestructura provoca un aumento de la porosidad, una reducción de los tamaños de partícula y la formación de aglomerados cristalinos, los cuales son de mayor magnitud para el *cermet* CuFe-CT/a.

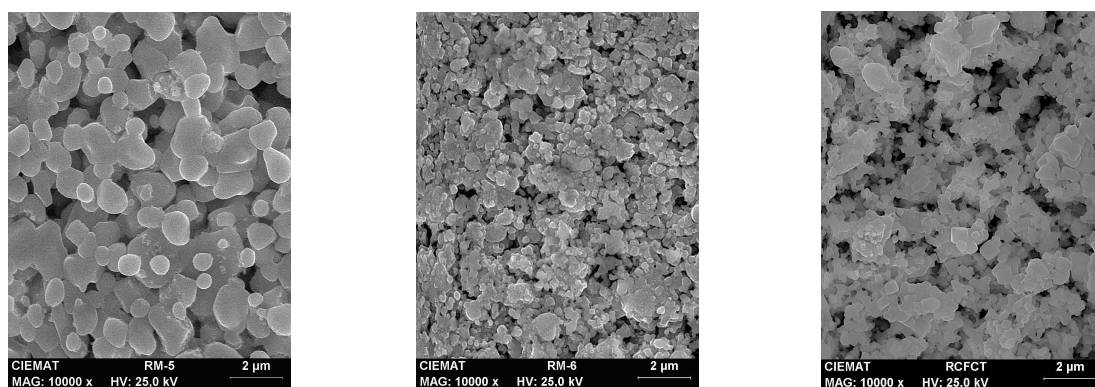


Figura 5.44. Micrografías SEM de los *cermets* bimetálicos de CuFe en atmósfera reductora. De izquierda a derecha: CuFe-C/a, CuFe-CG/a y CuFe-CT/a.

Tras el tratamiento reductor a 1023 K con H_2 al 10% vol. durante 50 h, se han detectado modificaciones de la microestructura y en la dispersión de las especies metálicas. De esta manera, los *cermets* CuFe-C/a y CuFe-CG/a presentaron una morfología más homogénea y una mejor dispersión de las partículas metálicas, mientras que el *cermet* con Tb muestra morfología más heterogénea y una elevada porosidad que promueve una interconexión entre partículas menos eficiente.

Los detalles anteriormente comentados se muestran, en la figura 5.45, con mayor magnificación para los *cermets* dopados.

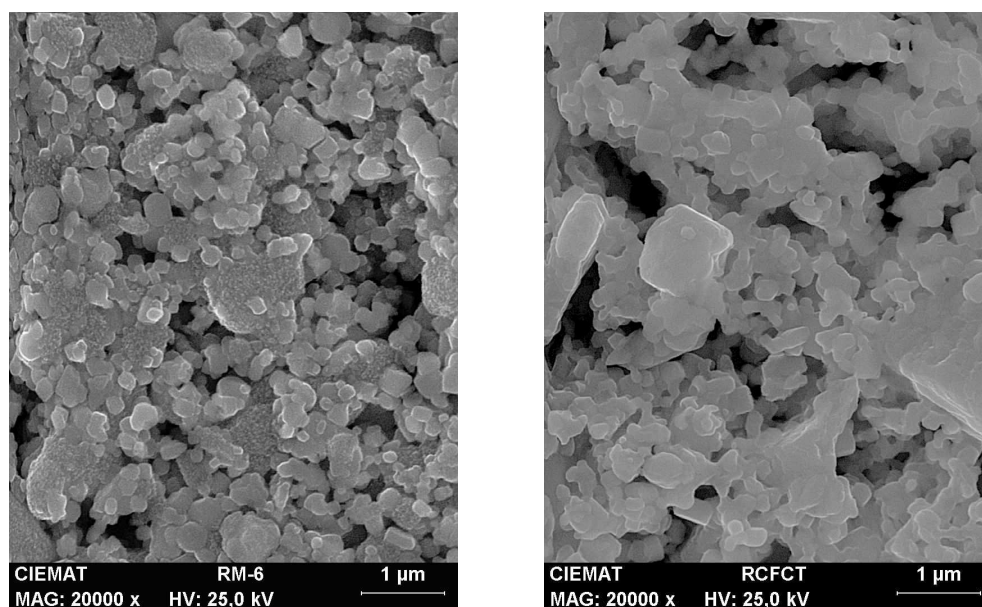


Figura 5.45. Micrografías SEM de los *cermets* bimetálicos de CuFe en atmósfera reductora. De izquierda a derecha: CuFe-CG/a y CuFe-CT/a.

5.12. Estudio de la conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de los *cermets* bimetálicos de CuNi y CuFe en función de la temperatura bajo condiciones oxidantes y reductoras se ilustra en la figura 5.46.

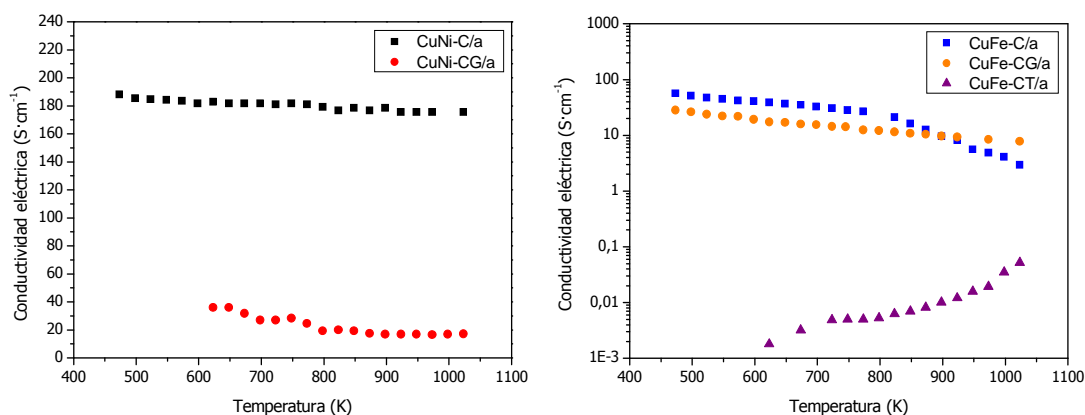


Figura 5.46. Conductividad eléctrica en los *cermets* bimetálicos en función de la temperatura en atmósfera reductora.

Las *cermets* bimetálicos de CuNi, han exhibido, en condiciones reductoras, conductividades relativamente altas. Respecto al *cermet* de referencia (Cu-CeO₂) ($\sim 1179 S \cdot cm^{-1}$), la introducción del segundo metal (Ni o Fe) provoca una disminución de este parámetro en torno a uno o dos ordenes de magnitud. Esto es debido probablemente a la menor conductividad eléctrica tanto de Ni ($1,44 \cdot 10^5 S \cdot cm^{-1}$) como de Fe ($1,04 \cdot 10^5 S \cdot cm^{-1}$) respecto al Cu ($5,69 \cdot 10^5 S \cdot cm^{-1}$), así como a la mayor susceptibilidad a los fenómenos de sinterización. La incorporación de Gd al material provoca una disminución en la conductividad eléctrica, que puede estar relacionada con modificaciones en la microestructura, como se ha observado por SEM, las cuales podrían estar afectando al contacto interparticular.

En condiciones reductoras, los compuestos CuFe-C/a y CuFe-CG/a han mostrado un comportamiento metálico ya que se observó una disminución de la conductividad eléctrica al aumentar la temperatura. Esto es debido probablemente a la formación de una red continua de las partículas de Cu y Fe, como parecían indicar las imágenes SEM (figura 5.44). Por su parte, el CuFe-CT/a ha exhibido valores inferiores de conductividad y un comportamiento tipo semiconductor, disminuye la conductividad al aumentar la temperatura. Esto sugiere que este material presenta un mecanismo de conducción tipo iónico

En la tabla 5.36 se recogen los resultados de conductividad eléctrica para las 5 composiciones estudiadas a 1023 K en atmósfera reductora y oxidante. Para el *cermet* CuNi-CT/a no pudo medirse la conductividad en atmósfera reductora debido a la gran fragilidad mostrada por las barras preparadas y reducidas.

Tabla 5.36. Conductividad eléctrica para los *cermets* bimetálicos indicados en atmósfera oxidante y reductora a 1023 K.

| | Conductividad eléctrica ($S \cdot cm^{-1}$) | | | |
|---------------|---|-------------------|---------------------|---------------------|
| F. Metálica → | CuNi | | CuFe | |
| F. Cerámica ↓ | En aire | En H ₂ | En aire | En H ₂ |
| C/a | $1,0 \cdot 10^{-1}$ | 175,5 | 15,8 | 62,2 |
| CG/a | $5,2 \cdot 10^{-2}$ | 17,1 | 35,1 | 47,0 |
| CT/a | - | - | $6,0 \cdot 10^{-2}$ | $1,0 \cdot 10^{-2}$ |

La figura 5.47 muestra la representación de Arrhenius de la conductividad para los *cermets* bimetálicos en atmósfera oxidante.

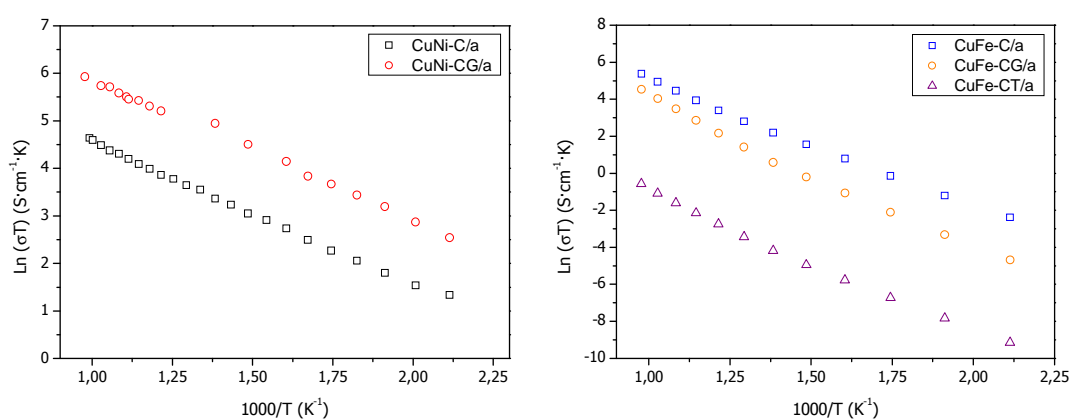


Figura 5.47. Conductividad eléctrica en los *cermets* bimetálicos en función de la temperatura en atmósfera oxidante.

La energía de activación que se extrae de la pendiente de estas gráficas es 0,26 y 0,25 para CuNi-C/a y CuNi-CG/a, respectivamente. Mientras que para los sistemas de la serie CuFe ha sido de 0,59, 0,70 y 0,65 para CuFe-C/a, CuFe-CG/a y CuFe-CT/a, respectivamente. Para los *cermets* de CuFe no se aprecia la mejora en la conductividad iónica que debería proporcionar la introducción de Gd y Tb.

5.13. Conclusiones parciales II

A partir de los resultados obtenidos en la caracterización y los ensayos de actividad de los *cermets* bimetálicos de CuNi o CuFe combinados con óxido de cerio o éste modificado con Gd o Tb, y de la discusión de los mismos se han extraído las siguientes conclusiones:

La presencia de Cu provoca una disminución del área superficial que puede relacionarse con un incremento en el tamaño medio de los cristales respecto de lo observado para los *cermets* monometálicos, debido a que favorece los procesos de sinterización térmica. En ambos tipos de sistema (Cu-Ni y Cu-Fe) las fases metálica y cerámica aparecen fundamentalmente segregadas, no apreciándose en ningún caso una incorporación significativa de los elementos metálicos en la red fluorita. Así mismo, en las dos series parte del CuO aparece segregado de forma individual, siendo en los *cermets* de CuFe donde los correspondientes cristales alcanzan un mayor tamaño.

Respecto de los *cermets* monometálicos de Fe y Ni, los sistemas bimetálicos han mostrado una menor actividad y estabilidad frente a la interacción con metano seco. Este hecho parece estar ligado a varios efectos complementarios relacionados a la presencia de Cu en el material: (i) la reducción del área superficial (y/o el aumento del tamaño de los correspondientes cristales) que afecta negativamente a la activación del metano, desplazando la temperatura de comienzo de la reacción, (ii) el descenso de la concentración de centros activos debido a la interacción entre el Cu y el Ni o el Fe, (ii) la reducción de la capacidad oxidativa por parte de la fase cerámica, observada mediante el balance de materia al oxígeno, podría disminuir el grado de gasificación de los residuos carbonosos, lo que provoca una más pronta desactivación.

La activación *in situ* de los catalizadores en corriente de H₂ provoca un aumento de la actividad catalítica, debido a que la reducción de la fase metálica favorece la activación del metano sobre las especies metálicas de Ni o Fe.

La formación de una aleación entre el Cu y el Ni mejora las propiedades de sinterabilidad frente a la temperatura del Cu. Además, el enriquecimiento de dicha aleación en una u otra de las especies metálicas podría desempeñar, desde el momento en que se produce la correspondiente reducción, un papel relevante en la actividad catalítica de los materiales. Del mismo modo, la aparición de un proceso

de “decoración” de las partículas metálicas por parte de la fase cerámica durante los procesos de reducción podría estar afectando de forma significativa a la actividad de los sistemas.

La cantidad de coque depositada está directamente relacionada, como cabría esperar, con la actividad de conversión de metano mostrada por los catalizadores. En ese sentido, la adición de los elementos dopantes o promotores Gd o Tb a la composición, favorece la generación de residuos carbonosos. Además, la presencia de éstos provoca un incremento de la cristalinidad de los depósitos. El grado de grafitización de los residuos en función de la fase cerámica presente sigue el siguiente orden: CT > CG > C.

Los *cermets* bimetálicos de CuNi presentan actividad catalítica/redox tanto en estado oxidado como reducido y estabilidad superior a los demás sistemas bimetálicos estudiados, mostrando, además, buenas propiedades de compatibilidad térmica y química con los materiales más comúnmente empleados como electrolito. Igualmente, al menos dos de estos materiales han presentado valores de conductividad prometedores, en términos de su uso práctico como ánodos de pilas SOFC.

Bibliografía resultados y discusión

- [1] S. McIntosh, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3815.
- [2] E.P. Murray, T. Tsai, S.A. Barnett, *Nature*, 400 (1999) 649.
- [3] V. Modafferi, G. Panzera, V. Baglio, F. Frusteri, P.L. Antonucci, *Appl. Catal. A: Gen.*, 334 (2008) 1.
- [4] Y. Ikuma, K. Takao, M. Kamiya, E. Shimada, *Mater. Sci. and Eng. B*, 99 (2003) 48.
- [5] F. Ye, T. Mori, D. Rong Ou, J. Zou, J. Drennan, *Mater. Res. Bul.*, 42 (2007) 943.
- [6] J.G. Pepin, E.R. Vance, G.J. McCarthy, *J. Solid State Chem.*, 38 (1981) 360.
- [7] X.D. Zhou, W. Huebner, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 3512.
- [8] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, *Solid State Ionics*, 129 (2000) 63.
- [9] J.R. McBride, K.C. Hass, B.D. Poindexter, W.H. Weber, *J. Appl. Phys.*, 76 (1994) 2435.
- [10] W.H. Weber, K.C. Hass, J.R. McBride, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 178.
- [11] A.B. Hungría, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, A. Guerrero-Ruiz, J.J. Calvino, J.C. Conesa, J. Soria, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 4309.
- [12] X. Wang, J.C. Hanson, G. Liu, J.A. Rodríguez, A. Iglesias-Juez, M. Fernández-García, *J. Chem. Phys.*, 121 (2004) 5434.
- [13] Z.D. Dohčević-Mitrović, M.J. Šćepanović, M.U. Grujić-Brojčin, Z.V. Popović, S.B. Bošković, B.M. Matović, M.V. Zinkevich, F. Aldinger, *Solid State Comm.*, 137 (2006) 387.
- [14] J.E. Spanier, R.D. Robinson, F. Ahang, S.W. Chan, I.P. Herman, *Phys. Rev. B*, 64 (2001) 245407.
- [15] A. Trovarelli, *Comments Inorg. Chem.*, 20 (1999) 263.
- [16] J. Käspar, P. Fornasiero, *Catalysis by ceria and related materials*, London, Imperial College Press (2002).
- [17] L. Minervini, M.O. Zacate, R.W. Grimes, *Solid State Ionics*, 116 (1999) 339.
- [18] A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, London (2002).

- [19] V.A. Sadykov, T.G. Kuznetsova, G.M. Alikina, Y.V. Frolova, A.I. Lukashevich, Y.V. Potapova, V.S. Muzykantov, V.A. Rogov, V.V. Kriventsov, K.I. Kochubei, E.M. Moroz, D.I. Zyuzin, V.I. Zaikovskii, V.N. Kolomiichuk, E.A. Paukshtis, E.B. Burgina, V.V. Zyryanov, N.F. Uvarov, S. Neophytides, E. Kemnitz, *Catal. Today*, 93-95 (2004) 45.
- [20] R. Li, C. Yu, S. Chen, *J. Natl. Gas Chem.*, 11 (2002) 137.
- [21] A. Martínez-Arias, A.B. Hungria, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, J.C. Conesa, G.C. Mather, G. Munuera, *J. Power Sources*, 151 (2005) 43.
- [22] Lj. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.*, 179 (1998) 203.
- [23] K. Otsuka, Y. Wang, E. Sunada, I. Yamanaka, *J. Catal.*, 175 (1998) 152.].
- [24] H. Yahiro, K. Eguchi, H. Arai, *Solid State Ionics*, 36 (1989) 71.
- [25] R.E. Dietz, G.I. Parisot, A.E. Meixner, *Phys. Rev. B*, 4 (1971) 2302.
- [26] R.E. Dietz, W.F. Brinkman, A.E. Meixner, H.J. Guggenheim, *Phys. Rev. Lett.*, 27 (1971) 1729.
- [27] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, M. Pärs, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 93 (2007) 12039.
- [28] J.F. Xu, W. Ji, Z.X. Shen, W.S. Li, S.H. Tang, X.R. Ye, D.Z. Jia, X.Q. Xin, *J. Raman Spectrosc.*, 30 (1999) 413.
- [29] O.N. Shebanova, P. Lazor, *J. Solid State Chem.*, 174 (2003) 424.
- [30] T. Valdés-Solís, P. Tartaj, G. Marbán, A.B. Fuertes, *Nanotech.*, 18 (2007) 145603.
- [31] D. Bersani, P.P. Lottici, A. Montenero, *J. Raman Spectrosc.*, 30 (1999) 355.
- [32] A. Aguinaga, J.C. de la Cal, J.M. Asúa, M. Montes, *Appl. Catal.*, 51 (1989) 1.
- [33] J.T. Richardson, R.J. Dubus, *J. Catal.*, 74 (1978) 207.
- [34] X. Gao, J. Shen, Y. Hsia, Y. Chen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89 (1993) 1079.
- [35] M. Prettre, Ch. Eichner, M. Perrin; *Trans. Faraday Soc.*, 43 (1946) 335.
- [36] Å. Slagtern, U. Olsbye, R. Blom, I.M. Dahl, H. Fjellvåg, *Appl. Catal. A: Gen.*, 145 (1996) 375.
- [37] P. Ammendola, R. Chirone, L. Lisi, G. Ruoppolo, G. Russo, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 266 (2007) 31.

- [38] S. Takenaka, M. Serizawa, K. Otsuka, *J. Catal.*, 222 (2004) 520.
- [39] J.R. Rostrup-Nielsen, J.B. Hansen, S. Helveg, N. Christiansen, A.-H. Jannasch, *Appl. Phys. A*, 85 (2006) 427.
- [40] D. Dissanayake, M.P. Rosynek, K.C.C. Kharas, J.H. Lunsford, *J. Catal.*, 132 (1991) 117.
- [41] C.T. Au, Y.H. Hu, H.L. Wan, *Catal. Lett.*, 36 (1996) 159.
- [42] M.S. Liao, C.T. Au, C.T. Ng, *Chem. Phys. Lett.*, 272 (1997) 445.
- [43] C.T. Au, Y.H. Hu, H.L. Wan, *Catal. Lett.*, 27 (1994) 199.
- [44] N.Z. Muradov, *Energy Fuels*, 12 (1998) 41.
- [45] A.Y. Tonkovich, J.L. Zilka, M.J. LaMont, Y. Wang, R.S. Wegeng, *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) 2947.
- [46] C. Emmenegger, J.-M. Bonard, P. Maunon, P. Sudan, A. Lepora, B. Grobety, A. Züttel, L. Schlapbach, *Carbon*, 41 (2003) 539.
- [47] A. Trovarelli, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 38 (1996) 439.
- [48] C. Li, Q. Xin, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 7714.
- [49] C. Li, K. Domen, K.-I. Maruya, T. Onishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 7683.
- [50] C. Li, Q. Xin, X. Guo, T. Onishi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 75 (1993) 1955.
- [51] M. Estrella, L. Barrio, G. Zhou, X. Wang, Q. Wang, W. Wen, J.C. Hanson, A.I. Frenkel, J.A. Rodríguez, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 14411.
- [52] A. Martínez-Arias, A.B. Hungría, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, J.C. Conesa, G.C. Mather, G. Munuera, *J. Power. Sourc.*, 151 (2005) 43.
- [53] X. Wang, J.C. Hanson, G. Liu, J.A. Rodríguez, A. Iglesias-Juez, M. Fernández-García, *J. Chem. Phys.*, 121 (2004) 5434.
- [54] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, J.A. Rodríguez, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4063.
- [55] P. Dufresne, E. Payen, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 2344.
- [56] F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana, A.N. Shmakov, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92 (1996) 469.

- [57] L. Barrio, A. Kubacka, G. Zhou, M. Estrella, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, M. Fernández-García, J.A. Rodríguez. *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 12689.
- [58] D. Gamarra, *Sistemas catalíticos basados en combinaciones de óxidos de cobre y cerio para procesos de interés en pilas de combustible*, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (2008).
- [59] J.R. Davis, *Copper and copper alloys*, ASM International, Materials Park, OH (2001).
- [60] D. Bersani, P.P. Lottici, A. Montenero, *J. Raman Spectrosc.*, 30 (1999) 355.
- [61] T.P. Martin, R. Merlin, D. R. Huffman, M. Cardona, *Solid State Commun.*, 22 (1977) 565.
- [62] H. Bao, X. Chen, J. Fang, Z. Jiang, W. Huang, *Catal. Lett.*, 125 (2008) 160.
- [63] C.T. Au, Y.H. Hu, H.L. Wan, *Catal. Lett.*, 36 (1996) 159.
- [64] A. Aboukais, A. Bennani, C.F. Aissi, M. Guelton, J.C. Vedrine, *Chem. Mater.*, 4 (1992) 977.
- [65] J. Soria, J.C. Conesa, A. Martínez-Arias, J.M. Coronado, *Solid State Ionics*, 63-65 (1993) 755.
- [66] X. Gao, J. Shen, Y. Hsia, Y. Chen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89 (1993) 1079.
- [67] D.L. Trimm, *Cat. Today*, 37 (1997) 233.
- [68] C.H. Bartholomew, *Appl. Catal. A: Gen.*, 212 (2001) 17.
- [69] P. Wang, E. Tanabe, K. Ito, J. Jia, H. Morioka, T. Shishido, K. Takehira, *Appl. Catal. A*, 231 (2002) 35.
- [70] M.A. Ermakova, D.Yu. Ermakov, A.L. Chuvilin, G.G. Kuvshinov, *J. Catal.*, 201 (2001) 183.
- [71] H.S. Bengaard, J.K. Norskov, J. Sehested, B.S. Clausen, L.P. Nielsen, A.M. Molenbroek, J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.*, 209 (2002) 365.
- [72] O.J. Wimmers, P. Arnoldy, J.A. Moulijn, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 1331.
- [73] E.E. Unmuth, L.H. Schwartz, J.B. Butt, *J. Catal.*, 61 (1980) 242.
- [74] M.A. Malecka, L. Kepinski, W. Mista, *J. All. Comp.*, 451 (2008) 567.
- [75] P. Fang, M.-F. Luo, J.-Q. Lu, S.-Q. Cen, X.-Y. Yan, X.-X. Wang, *Termochim. Acta*, 478 (2008) 45.

- [76] W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.*, 64 (1996) 283.
- [77] G. Wrobel, C. Lamonier, A. Bennani, A. D'Huysser, A. Aboukaïs, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92 (1996) 2001.
- [78] T. Caputo, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo, *Appl. Catal. A: Gen.*, 348 (2008) 42.
- [79] A. Gurbani, J.L. Ayastuy, M.P. González-Marcos, J.E. Herrero, J.M. Guil, M.A. Gutiérrez-Ortiz, *Int. J. Hydr. Ener.*, 34 (2009) 547.
- [80] Lj. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. A: Gen.*, 171 (1998) 13.
- [81] F. Tuinstra, J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1126.
- [82] C. Beny-Bassez, J.N. Rouzaud, *Scan. Elec. Micr.*, 1 (1985) 119.
- [83] O. Beyssac, J.N. Rouzaud, B. Goffe, F. Brunet, C. Chopin, *Cont. Miner. Petr.*, 143 (2002) 19.
- [84] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Light scattering in solids*. Ed: M. Cardona, G. Guntherodt. Springer, NY (1982).
- [85] R.P. Vidano, D.B. Fischbach, *Solid State Commun.*, 39 (1981) 341.
- [86] Q. Liang, X. Wu, D. Weng, Z. Lu, *Cat. Comm.*, 9 (2008) 202.
- [87] A. Hornés, D. Gamarra, G. Munuera, A. Fuerte, R.X. Valenzuela, M.J. Escudero, L. Daza, J.C. Conesa, P. Bera, A. Martínez-Arias, *J. Power Sources*, 192 (2009) 70.
- [88] J.P. Holgado, R. Álvarez, G. Munuera, *Appl. Surf. Sci.*, 161 (2000) 301.
- [89] S.J. Schmieg, D.N. Belton, *Appl. Catal. B: Env.*, 6 (1995) 127.
- [90] J.P. Holgado, G. Munuera, J.P. Espinós, A.R. González-Elípe, *Appl. Surf. Sci.*, 158 (2000) 164.
- [91] J.P. Tobin, W. Hirschwald, J. Cunningham, *Appl. Surf. Sci.*, 16 (1983) 441.
- [92] *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Eds.: C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder and G.E. Muilenberg, Perkin-Elmer Corp, Minn (1979).
- [93] V.M. González-DelaCruz, J.P. Holgado, R. Pereñíguez, A. Caballero, *J. Catal.*, 257 (2008) 307.
- [94] S.M. Lima, J.M. Assaf, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.*, 311 (2006) 94.

- [95] X. Wang, J.A. Rodríguez, J.C. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 19595.
- [96] L. Zhu, A.E. Depristo, *J. Catal.*, 167 (1997) 400.
- [97] S. Delage, B. Legrand, F. Soisson, A. Saúl, *Phys. Rev. B*, 58 (1998) 15810.
- [98] S. McIntosh, R.J. Gorte, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4845.
- [99] A. Caballero, J.P. Holgado, V.M. González-DelaCruz, S.E. Habas, T. Herranz, M. Salmeron, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 1097.
- [100] K.N. Kim, B.K. Kim, J.W. Son, J. Kim, H.-W. Lee, J.-H. Lee, J. Moon, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2155.

Cermets bimetálicos calcinados a baja temperatura

6.1. Caracterización de los materiales frescos

6.1.1. Cermets bimetálicos de CuNi

6.1.1.1. Caracterización estructural, morfológica y textural

6.1.1.1.1. Difracción de rayos X

La figura 6.1 muestra los difractogramas de rayos X de los *cermets* bimetálicos de CuNi calcinados a 973 K.

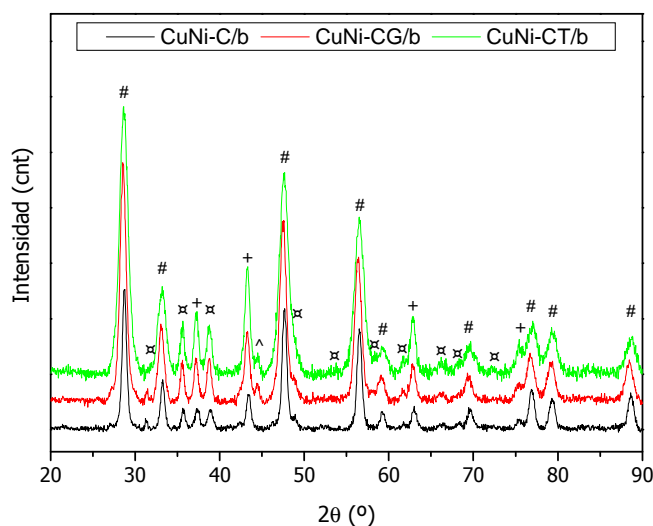


Figura 6.1. Difractogramas de rayos X de las muestras indicadas. Fases cristalinas presentes: (#) fluorita, CeO_2 u óxidos mixtos estructuralmente relacionados; (+) $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$; (x) CuO; (^) Ni, perteneciente al portamuestras.

La calcinación a 973 K ha permitido obtener para todos los sistemas los óxidos de todos los elementos presentes en su mayor grado de oxidación. Al igual que sucedía para los materiales estudiados en los capítulos precedentes no se

observan en ningún caso reflexiones que indiquen la segregación de los cationes dopantes Gd y Tb para formar sus respectivos óxidos, posiblemente apareciendo por tanto incorporados en la fase fluorita del óxido de cerio. En comparación con los difractogramas obtenidos para los *cermets* calcinados a mayor temperatura, los picos que aparecen en la figura 6.1 presentan una mayor anchura y una menor intensidad. Esto indica que los materiales tienen una cristalinidad de menor orden, probablemente debido al mayor grado de desorden estructural (en términos generales) en los cristales de menor tamaño presentes en estas muestras. Los picos observados corresponden en cualquier caso a los patrones JCPDS 34-0394, 78-0646 y 72-0629 del CeO_2 , $\text{Ni}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}$ y CuO , respectivamente. Al igual que ocurría en los casos anteriores en los que se encontraban presentes en los materiales preparados Cu y Ni, el difractograma muestra picos de difracción que en base a su posición en el eje de abscisas podrían asignarse a NiO o a un óxido mixto rico en Ni ($\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$). La asignación se realiza por tanto, al igual que se ha hecho en los capítulos precedentes, en base al valor del parámetro de red obtenido, el cual presenta una mayor semejanza con el esperado para un óxido mixto con fórmula $\text{Ni}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}$ (4,185 Å) que con el presentado por el NiO (4,177 Å).

En la tabla 6.1 se muestra un resumen de los parámetros extraídos del análisis de los difractogramas de la figura 6.1.

Tabla 6.1. Resumen de los parámetros obtenidos a partir de los difractogramas de la fig. 6.1 para los *cermets* indicados.

| Muestra | F. Fluorita | $\text{Ni}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}$ | CuO | | | |
|-----------|-------------|--|-------|-------|-------|-------------|
| | a (Å) | a (Å) | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) |
| CuNi-C/b | 5,415 | 4,185 | 4,694 | 3,422 | 5,141 | 99,32 |
| CuNi-CG/b | 5,417 | 4,186 | 4,690 | 3,420 | 5,144 | 99,30 |
| CuNi-CT/b | 5,408 | 4,187 | 4,695 | 3,424 | 5,135 | 99,40 |

Puede observarse cómo los valores para el parámetro de red de la estructura fluorita de la fase cerámica, son superiores a los obtenidos para los materiales calcinados a 1223 K. El aumento en dicho parámetro de red en sistemas basados en CeO_2 ha sido relacionado con la disminución en el tamaño de partícula, que favorece la presencia de estados reducidos del cerio (Ce^{3+}) [1,2]. En concreto, para CeO_2 este fenómeno afecta particularmente a cristales por debajo de ~15 nm. Hay que tener en cuenta, en cualquier caso, que la cantidad de cationes involucrados en este fenómeno puede ser relativamente pequeña; aplicando un modelo de empaquetamiento de iones, desarrollado en trabajos de Yashima et al. [3,4], se estima que sólo un 2 % de Ce^{3+} en la muestra produciría una expansión de ~0,01 Å

[2]. En cualquier caso, este efecto tendría mayor relevancia para el *cermet* que contiene Tb, que es el que muestra menor tamaño de cristal, para el que el parámetro de red sufre un mayor aumento relativo en comparación con los sistemas calcinados a 1223 K; sin embargo, no podemos descartar en este caso que haya contribuciones a la expansión por la presencia de una mayor cantidad relativa de terbio en estado reducido al calcinar a menor temperatura, como se ha observado en un trabajo anterior del grupo en base a XANES, XRD y XPS [5]. En cualquier caso, la presencia de una mayor cantidad de defectos en este sistema (bien provenientes de la presencia de Ce^{3+} o Tb^{3+}) queda de manifiesto en el importante aumento de las microtensiones, de acuerdo a un análisis más detallado de los difractogramas mediante el método de Williamson-Hall, que muestra valores de 0,0019 y 0,0005 para la fase fluorita de los sistemas CuNi-CT/b y para el CuNi-CT/a, respectivamente.

La tabla 6.2 muestra los valores para el tamaño medio de cristal obtenidos mediante la ecuación de Scherrer del pico principal del difractograma de la figura 6.1. Puede observarse cómo el tamaño medio es significativamente inferior al obtenido para los mismos materiales calcinados a 1223 K (véase tabla 5.13). Por otro lado, se sigue observando el mismo efecto beneficioso relacionado con la presencia de los elementos dopantes Gd y Tb, que provoca la disminución del valor de este parámetro para los cristales de la fase fluorita y óxido mixto rico en Ni. Además, para estos catalizadores, las diferencias en el tamaño medio de cristal de CuO parecen menores que las observadas para los sistemas calcinados a 1223 K.

Tabla 6.2. Tamaño medio de cristal (nm) obtenido a partir de los difractogramas de la fig.6.1 para los *cermets* indicados.

| Muestra | Fase Fluorita | $\text{Ni}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}$ | CuO |
|-----------|---------------|--|------|
| CuNi-C/b | 13,3 | 14,3 | 13,8 |
| CuNi-CG/b | 9,4 | 13,5 | 14,1 |
| CuNi-CT/b | 6,7 | 12,7 | 12,9 |

6.1.1.1.2. Espectroscopía Raman

En la figura 6.2 se muestran los espectros Raman para los *cermets* bimetalógicos de CuNi calcinados a 973 K.

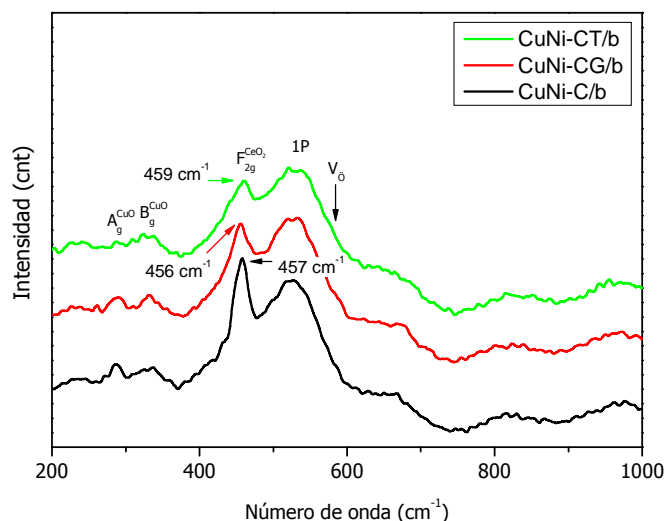


Figura 6.2. Espectros Raman de los *cermets* bimetálicos de CuNi indicados.

Del mismo modo que ocurría para los sistemas analizados en el Capítulo 5, en la figura 6.2 pueden apreciarse los modos vibracionales atribuibles a cada una de las fases detectadas mediante XRD: CuO, Ni_{0,85}Cu_{0,15}O y CeO₂. En este caso, no se aprecian diferencias significativas en las posiciones de las bandas debidas a la formación del óxido mixto, pudiendo asignarse, únicamente una banda a la excitación fonónica del enlace Ni-O. Si bien ésta presenta una intensidad importante, llegando a superar la intensidad mostrada por el modo triplemente degenerado asociado a la estructura fluorita del CeO₂ (u óxido mixto isoestructural) al igual que se ha observado en los *cermets* bimetálicos calcinados a mayor temperatura. Además, se observa que la menor temperatura de calcinación empleada afecta a los espectros obtenidos, apareciendo éstos con una intensidad menor de modo general. Estos dos hechos indican un probable incremento de los fenómenos derivados del desorden de la red, como ya se comentó en los capítulos anteriores. El importante incremento de la banda 1P asociada al enlace Ni-O (en este caso en torno a 530 cm⁻¹) hace que ésta se solape con la banda relacionada con las vacantes aniónicas de la fase fluorita del mismo modo que ocurría para los *cermets* de CuNi del Capítulo 5, complicando mucho su análisis y comparación en estas muestras. Hay que destacar que también se aprecia un aumento de la anchura de los picos que puede estar relacionado con el menor tamaño de partícula y/o mayor desorden estructural [1], de acuerdo también con los datos de XRD.

Se observa, además, un desplazamiento apreciable a menores números de onda en las bandas, respecto de los valores obtenidos para los materiales calcinados a mayor temperatura. Teniendo en cuenta que el parámetro de red de los sistemas

no difiere en gran medida del observado para los sistemas calcinados a mayor temperatura, puede concluirse que, si bien el menor tamaño de partícula podría ejercer cierta influencia sobre la posición de dicha banda [1], no se puede descartar que en este caso se haya producido un calentamiento de la muestra a nivel local por la interacción con el láser empleado para la excitación Raman. En este sentido, hay que destacar que para el estudio mediante espectroscopía Raman de estas muestras se ha empleado un equipo Jobin Yvon con láser rojo (632 nm) (véase Capítulo 3), que carece de controlador de potencia del haz, lo que podría acentuar el desplazamiento en la posición de las correspondientes bandas por un simple efecto de calentamiento (i.e., expansión asociada a dicho calentamiento).

6.1.1.1.3. Área BET

El área específica obtenida para los *cermets* tras la calcinación en aire a 973 K fue de 14, 18 y 27 m²·g⁻¹, para CuNi-C/b, CuNi-CG/b y CuNi-CT/b, respectivamente. El descenso de la temperatura de calcinación de las muestras hasta los 973 K genera por tanto un importante aumento del área superficial con respecto a los *cermets* calcinados a más alta temperatura. Se aprecia un aumento de dicho parámetro al introducir Gd o Tb en la formulación, al igual que ocurría para los óxidos cerámicos de referencia y los *cermets* monometálicos calcinados a mayor temperatura.

6.1.2. *Cermets* bimetálicos de CuFe

6.1.2.1. **Caracterización estructural, morfológica y textural**

6.1.2.1.1. Difracción de rayos X

La figura 6.3 muestra los difractogramas de rayos X de los *cermets* bimetálicos de CuFe calcinados a 973 K. En la figura 6.3 aparecen máximos de difracción asignables a la estructura fluorita del CeO₂ (JCPDS 34-0394), a cristales de CuO (JCPDS 48-1548) y de un óxido mixto de Cu y Fe (JCPDS 34-0425). En este caso, además, aparecen reflexiones atribuibles a la presencia de un óxido de Fe con estructura magnetita (JCPDS 75-1609).

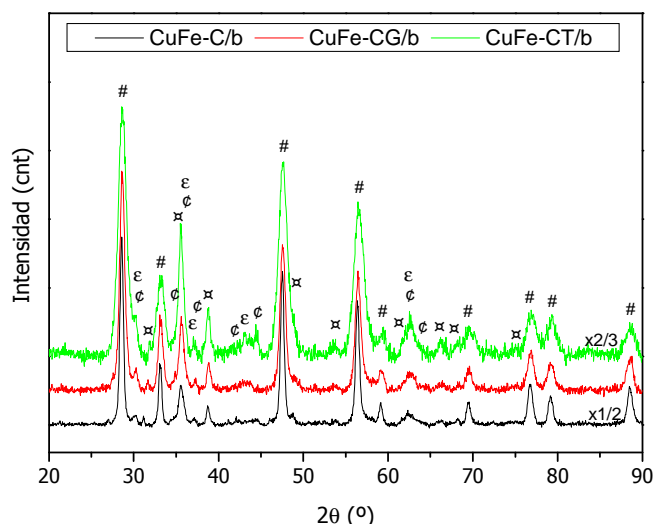


Figura 6.3. Difractogramas de rayos X de las muestras indicadas. Fases cristalinas presentes: (#) fluorita, CeO_2 u óxidos mixtos relacionados; (ϵ) CuO ; (ϕ) CuFe_2O_4 ; (ϵ) magnetita, Fe_3O_4 .

En las tablas 6.3 y 6.4 se muestran sendos resúmenes de los parámetros extraídos de los difractogramas de la figura 6.3. La aparición de picos atribuibles a un óxido de Fe con estructura magnetita y la cercanía de las posiciones de éstos respecto de los atribuidos al CuFe_2O_4 , junto con la baja resolución de los difractogramas, hace muy complicada la deconvolución y posterior separación de las diferentes contribuciones de estas dos fases, por lo que no han podido obtenerse valores fiables de los parámetros de red de estas fases.

Tabla 6.3. Resumen de los parámetros obtenidos a partir de los difractogramas de la fig. 6.3 para los *cermets* indicados.

| Muestra | F. Fluorita | CuO | | | |
|-----------|-------------|-------|-------|-------|-------------|
| | a (Å) | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) |
| CuFe-C/b | 5,411 | 4,696 | 3,417 | 5,136 | 99,33 |
| CuFe-CG/b | 5,414 | 4,693 | 3,420 | 5,136 | 99,46 |
| CuFe-CT/b | 5,409 | 4,709 | 3,418 | 5,145 | 99,39 |

Los valores de parámetro de red atribuibles a la fase fluorita son muy similares a los mostrados por los *cermets* de CuNi , lo que sugiere, al igual que ocurría para los *cermets* calcinados a más alta temperatura, la ausencia de incorporación apreciable de cationes de los metales de transición en esa fase.

Por otra parte, se observa en los valores de la tabla 6.4 el descenso del tamaño medio de cristal asociado a la presencia de los elementos dopantes Gd o Tb, al igual que en el resto de sistemas estudiados. En este sentido, el tamaño medio de los cristales de CuO parece aumentar ligeramente con la presencia de dichos

elementos, siendo en cualquier caso algo mayor que en los sistemas análogos de Cu-Ni.

Tabla 6.4. Tamaño medio de cristal (nm) obtenido a partir de los difractogramas de la fig. 6.3 para los *cermets* indicados.

| Muestra | Fase Fluorita | CuO |
|------------------|---------------|------|
| CuFe-C/b | 17,6 | 17,3 |
| CuFe-CG/b | 11,8 | 18,9 |
| CuFe-CT/b | 6,9 | 19,1 |

6.1.2.1.2. Espectroscopía Raman

En la figura 6.4 se muestran los espectros Raman de los *cermets* bimetalicos de CuFe calcinados en aire a 973 K.

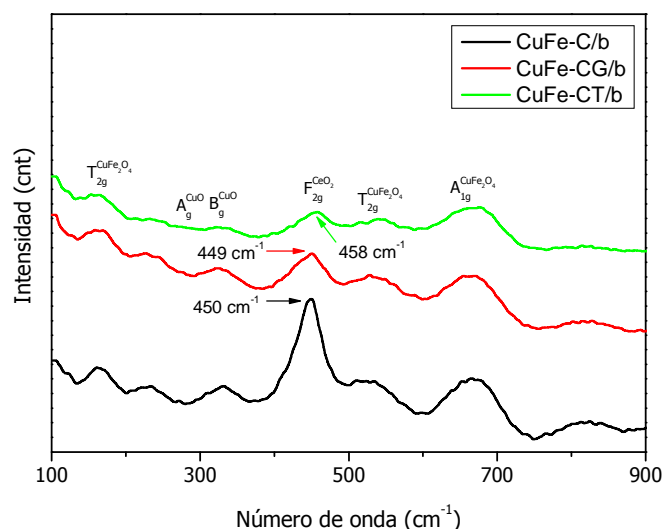


Figura 6.4. Espectros Raman de los *cermets* bimetalicos de CuFe indicados.

Pueden apreciarse en los espectros Raman los modos vibracionales atribuidos al CeO_2 , CuFe_2O_4 y al CuO , aunque este último con dificultad debido a la baja intensidad de las bandas correspondientes. Debido a esta misma razón y a la similitud entre los espectros del CuFe_2O_4 y el Fe_3O_4 , ya comentada en los capítulos precedentes, no es posible realizar una asignación completa para cada una de estas fases. Al igual que para el sistema de CuNi se observa un desplazamiento hacia el rojo, mayor incluso en este caso, de las bandas observadas (más particularmente detectable, debido a su mayor intensidad, en el caso de la principal atribuida al modo vibracional F_{2g} de la fase fluorita), respecto de los valores obtenidos para los materiales calcinados a mayor temperatura. Estos sistemas con hierro se han mostrado mucho más sensibles a la radiación láser empleada, y es probablemente

debido a esto que se producen desplazamientos al rojo de mayor magnitud [1,6]. Nótese en cualquier caso que este fenómeno ya se indicó en el Capítulo 4 para los óxidos metálicos de referencia de CuFe (véase sección 4.2.1.1.3).

6.1.2.1.3. Área BET

El área específica mostrada por los *cermets* tras la calcinación en aire a 973 K fue de 8, 10 y 21 m²·g⁻¹, para CuFe-C/b, CuFe-CG/b y CuFe-CT/b, respectivamente. Se observa el mismo efecto beneficioso con la adición de Gd o Tb, que el observado para los materiales precedentes. Para esta serie de catalizadores, se observa un menor incremento del área específica en cualquiera de los casos, lo que indica, al igual que se ha observado por XRD, la mayor sinterización que sufren los catalizadores con Fe.

6.2. Estudio XANES *in situ* y EXAFS

Como se ha expuesto en el capítulo anterior, la capacidad de reducción de la fase metálica y la facilidad de transferencia de iones de oxígeno por parte del *bulk* de los *cermets* son dos factores clave para la mejora del rendimiento de estos materiales. Por tanto, para el desarrollo de estos sistemas catalíticos, el conocimiento y comprensión del comportamiento redox de cada uno de los componentes de los *cermets* bajo condiciones de reacción resulta de suma importancia.

En este escenario, la espectroscopía de absorción de rayos X en la región de estructura próxima al borde (XANES) combinada con el seguimiento de la evolución de los gases durante el proceso catalítico mediante espectrometría de masas (MS) es una técnica particularmente efectiva para la determinación de los diferentes estados de oxidación de cada una de las especies del catalizador en relación a su papel en la reactividad. Los resultados obtenidos mediante los experimentos XANES-MS ayudarán a evidenciar diferencias en el comportamiento redox de ambos sistemas, CuNi y CuFe.

De igual modo, se empleará la espectroscopía de absorción de rayos X en la región extendida de estructura fina (EXAFS) para tratar de analizar la posible formación de una aleación entre el Cu y el Ni en el *cermet* bimetalico. Esta técnica proporciona una valiosa información sobre el entorno químico de un elemento en términos de número y tipo de átomos vecinos, distancias interatómicas y desórdenes estructurales. El análisis y posterior comparación del entorno químico de ambas especies, una vez sometidas a la reacción, permitirá conocer con mayor precisión la presencia o ausencia de dicha aleación.

Para el estudio del comportamiento redox de los *cermets* usando la espectroscopía XANES se han realizado ensayos CH₄-TPR análogos a los realizados en los capítulos anteriores. En estos experimentos, se introducen reactivo (CH₄) y diluyente (He) sobre la muestra y se registran los espectros XANES y MS *in situ* mientras se incrementa la temperatura.

6.2.1 Ensayos CH₄-TPR/XANES/MS

Para este estudio, teniendo en cuenta las limitaciones de tiempo para la utilización de la línea (*beamtime*) y las restricciones propias para el empleo de la

celda de reacción, se seleccionaron 3 muestras características de las dos series de *cermets* bimetalícos: CuNi-C/b, CuNi-CG/b y CuFe-C/b.

6.2.1.1. *Cermet* CuNi-C/b

6.2.1.1.1. Borde K del Cu

En la figura 6.5 se muestra la evolución de los espectros XANES para el borde K del Cu obtenidos bajo condiciones de reacción. El análisis de los espectros obtenidos permite observar la evolución de las especies y además, determinar con relativa precisión la temperatura a la cual comienza a suceder la reacción.

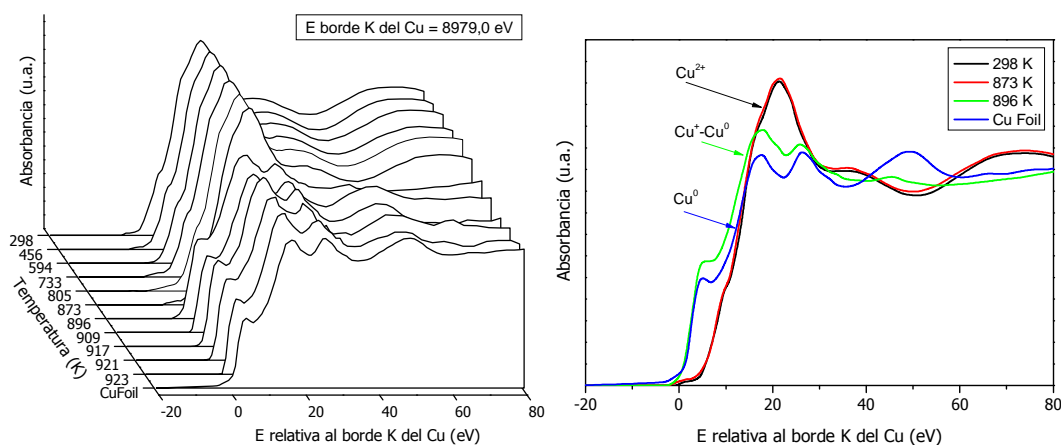


Figura 6.5. Izquierda: Evolución de los espectros XANES en el borde Cu K respecto de la temperatura para CuNi-C/b bajo flujo de CH_4 diluido. Derecha: Espectros de las especies principales detectadas.

A bajas temperaturas, el espectro del Cu presenta un perfil análogo a la encontrada para el CuO en compuestos de similares características [7], de acuerdo también con los datos de XRD. Puede verse cómo ese espectro se mantiene prácticamente inalterado hasta los 873 K, por lo que se puede suponer que todavía no ha ocurrido ninguna reacción (al menos que afecte a este componente), como se mostrará más adelante. Sin embargo, el siguiente espectro adquirido muestra que se produce un cambio importante a partir de esa temperatura. Cabe mencionar, en todo caso, que debido a que el tiempo requerido para la toma de cada espectro ha sido relativamente alto, a causa de características propias del dispositivo empleado, y el comienzo de la reacción ocurre de forma súbita, existe la posibilidad de que el espectro capturado durante los primeros instantes de la reacción posea contribuciones de varias especies no totalmente estabilizadas, pudiendo pertenecer

el inicio del espectro a una especie y el final ajustarse a otra diferente. Es decir, que se producen cambios importantes en el estado redox de la especie durante el transcurso del registro de ese espectro particular. Este efecto se observa en el espectro adquirido a 896 K, en el cual la parte preliminar se asemeja al espectro del Cu *foil* (lámina de Cu), mientras que la parte comprendida entre 40-60 eV a partir del borde de absorción no presenta la misma forma. Aun teniendo en cuenta este efecto, se observa con claridad cómo la reducción del Cu^{2+} habrá comenzado a una temperatura comprendida entre 873-896 K. Puede verse en la figura 6.1 (izquierda) que los espectros posteriores ya presentan una forma análoga a la del Cu metálico, indicando que el Cu se encuentra fundamentalmente reducido.

6.2.1.1.2. Borde K del Ni

Se presentan en la figura 6.6 los espectros XANES para el borde K del Ni durante el ensayo. El espectro inicial obtenido para el borde K de Ni nos indica que éste se encuentra totalmente oxidado [8], de acuerdo con los datos de XRD.

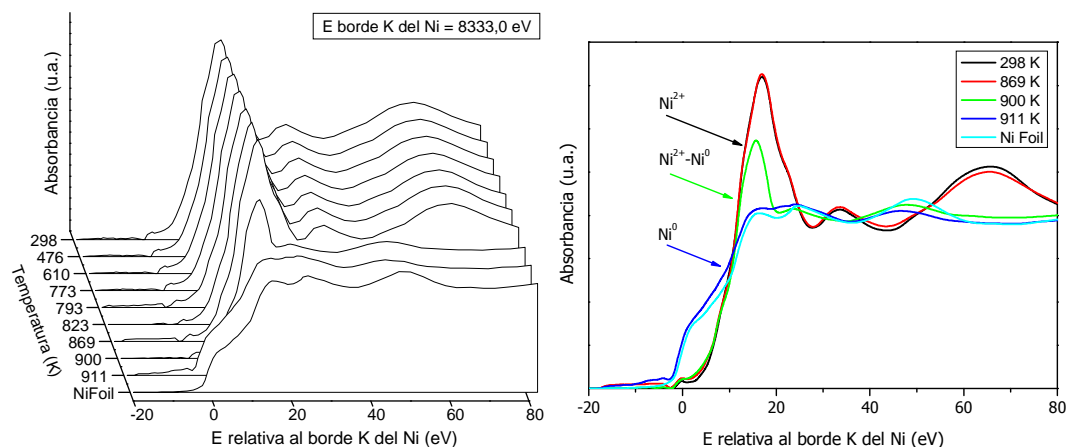


Figura 6.6. Izquierda: Evolución de los espectros XANES en el borde Ni K respecto de la temperatura para CuNi-C/b bajo flujo de CH_4 diluido. Derecha: Espectros de las especies principales detectadas.

Igual que sucedía para el borde K del Cu, a bajas temperaturas no se observa cambio alguno en los espectros. El primer espectro en el que se hacen visibles cambios químicos en este componente es el obtenido a 900 K. Este resulta ser un espectro promedio de varias especies, de igual manera que ocurría para el caso análogo en el borde K del Cu. El espectro tomado a continuación, a 911 K, puede asignarse ya a Ni metálico, como se extrae de su comparación con el espectro adquirido para el Ni *foil*. Cabe destacar que el intervalo de temperaturas en el que se

ha producido el primer atisbo de actividad es, por tanto, el mismo para ambos bordes Cu y Ni. Esto sugiere que la reducción de las dos especies se produce prácticamente de forma simultánea.

6.2.1.1.3. Borde LIII del Ce

En la figura 6.7 se muestran los espectros XANES para el borde LIII del Ce durante el ensayo, que permite analizar los cambios redox en este componente. En los espectros XANES puede verse que el cerio parte de un estado totalmente oxidado, como indica la comparación de este espectro con la referencia elaborada de CeO_2 y el posterior cotejo con las bases de datos bibliográficas [7-9], de acuerdo también con los datos de XRD. Kaindl et al. [9] identificaron hasta 4 componentes en el espectro XANES de compuestos de Ce tetravalente: 2 componentes principales, A ($\sim 5728,2$ eV) y B ($\sim 5735,3$ eV), y otras 2 componentes adicionales más débiles a energías de excitación inferiores, una a $\sim 5717,8$ eV y otra a $\sim 5724,6$ eV. Todos ellos se asocian a diferentes transiciones electrónicas [9,10]. En la figura 6.7, se aprecian con claridad los dos picos principales A y B, mientras que los otros dos parecen intuirse.

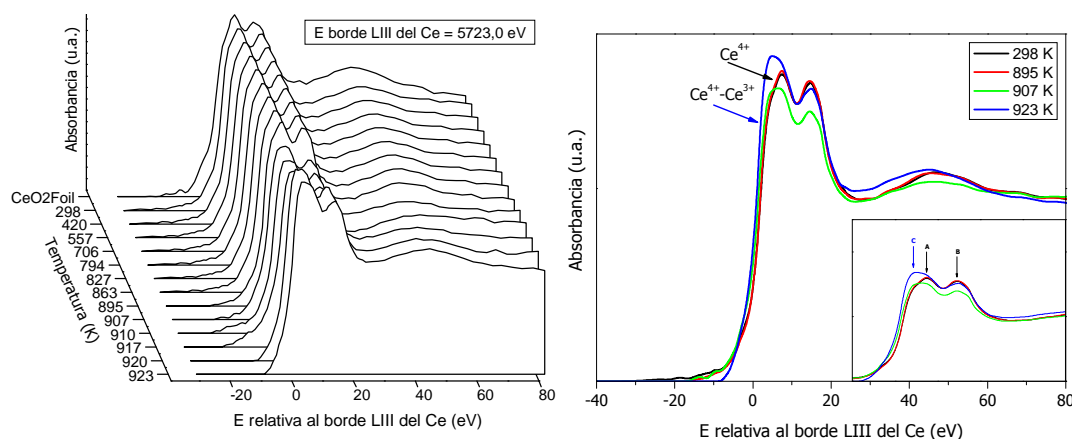


Figura 6.7. Izquierda: Evolución de los espectros XANES en el borde Ce LIII respecto de la temperatura para CuNi-C/b bajo flujo de CH_4 diluido. Derecha: Espectros de las especies principales detectadas.

Por otro lado, el espectro del borde LIII del Ce para la especie Ce^{3+} se caracteriza por la presencia de un pico muy intenso alrededor de 5725,5 eV [10]. Precisamente, es este pico el que comienza a hacerse visible a 907 K conforme avanza la reducción del catalizador por parte del metano. En ese espectro puede apreciarse un hombro a la energía de excitación mencionada. Posteriormente, a 923 K puede observarse como este pico atribuido a especies de Ce parcialmente

reducido cobra mayor importancia, aunque el espectro final indica que el Ce ha experimentado una reducción relativamente baja.

Si a continuación se observa el seguimiento de la evolución de las especies gaseosas mediante MS, mostrado en la figura 6.8, puede apreciarse que el comienzo de la reacción ocurre alrededor de 887 K, coincidente con la temperatura a la que se observan cambios redox en los espectros XANES. Se observa la aparición simultánea de los productos provenientes de las reacciones de oxidación completa y parcial indicando que éstas están relacionadas fundamentalmente con la reducción de ambos metales, Cu y Ni, de acuerdo a los datos XANES. La reacción de oxidación completa, en cambio, se extingue rápidamente quedando finalmente productos de reacción de oxidación parcial y posteriormente, al extinguirse posiblemente el oxígeno activo del sistema (que afecta fundamentalmente a los componentes metálicos), de pirólisis de metano hasta la desactivación final del sistema.

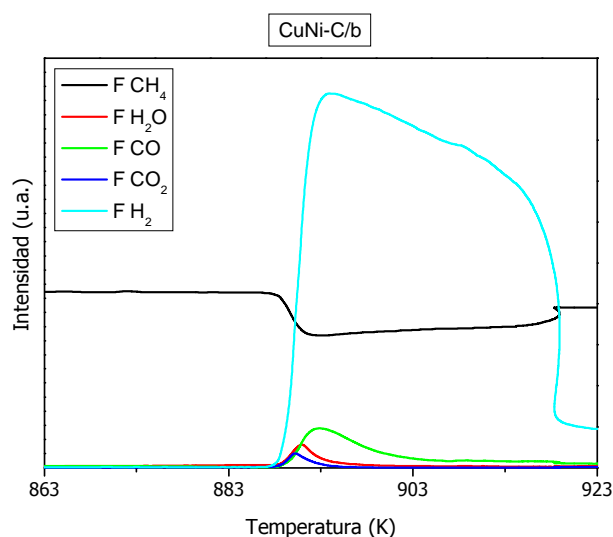


Figura 6.8. Evolución de los gases indicados a la salida de la celda XAS para el *cermet* CuNi-C/b bajo flujo de CH₄ diluido.

6.2.1.2. *Cermet* CuNi-CG/b

6.2.1.2.1. Borde K del Cu

La figura 6.9 muestra la evolución de los espectros XANES para el borde K del Cu obtenidos bajo condiciones de reacción para este sistema. La evolución de los espectros XANES pertenecientes al borde K del Cu en el catalizador CuNi-CG/b establece el comienzo de los cambios redox a partir de 825 K. Si bien, ya a 789 K se aprecian diferencias con respecto al espectro inicial: el pico principal experimenta

un descenso en su intensidad (característico del comienzo de la reducción, aunque sea de forma muy leve), mientras que la región entre picos localizada alrededor de 9029,0 eV se desplaza a mayores valores de absorbancia. En este sentido, el análisis por MS fija el comienzo de la reacción en torno a 833 K (véase figura 6.12), aunque sí parece percibirse una ligerísima producción de H₂O acompañada por un consumo de CH₄ de similar magnitud a temperaturas inferiores el cual podría relacionarse con el inicio de la reducción de las especies de Cu²⁺ en el *cermet*.

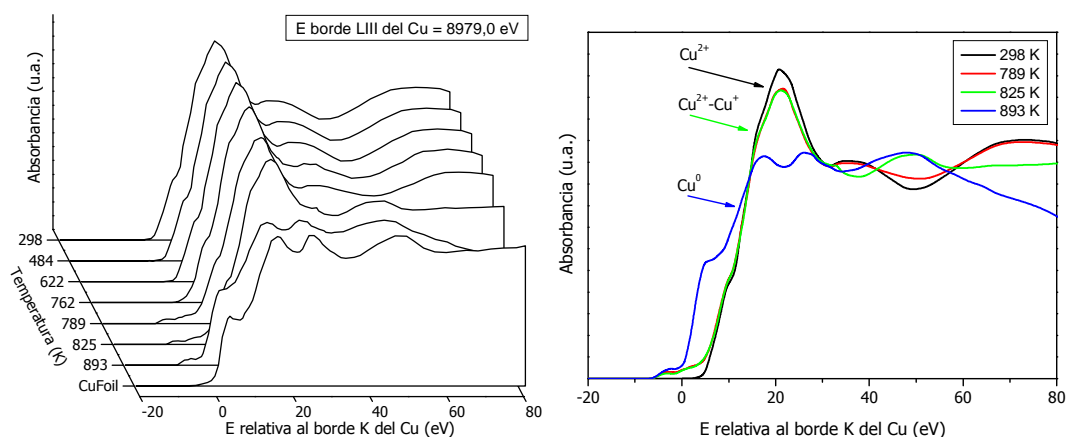


Figura 6.9. Izquierda: Evolución de los espectros XANES en el borde Cu K respecto de la temperatura para CuNi-CG/b bajo flujo de CH₄ diluido. Derecha: Espectros de las especies principales detectadas.

Por último, señalar que la formación de depósitos de carbono fue tan abundante durante los ensayos con este *cermet* que la pastilla se rompió, por lo que fue imposible tomar espectros a mayor temperatura. Esta es la razón, además, por la que el espectro obtenido a 893 K presenta en su parte final una forma no característica de un espectro XANES.

6.2.1.2.2. Borde K del Ni

En la figura 6.10 se presenta la evolución de los espectros XANES obtenidos en esta zona durante la reacción. El análisis de la evolución de los espectros sitúa el inicio de la reducción del Ni²⁺ a partir de 831 K. De hecho, el siguiente espectro obtenido (a 867 K) es aparentemente un espectro multicomponente, si bien la posición del borde de absorción indica que a esa temperatura la reducción ya ha progresado apreciablemente. Por otro lado, el espectro obtenido a 898 K pone de manifiesto que a esa temperatura prácticamente la totalidad del Ni se encuentra como Ni metálico. Finalmente, destacar que en este caso la pastilla también llegó a

romperse, a una temperatura algo superior aunque no pudo alcanzarse la temperatura de 923 K.

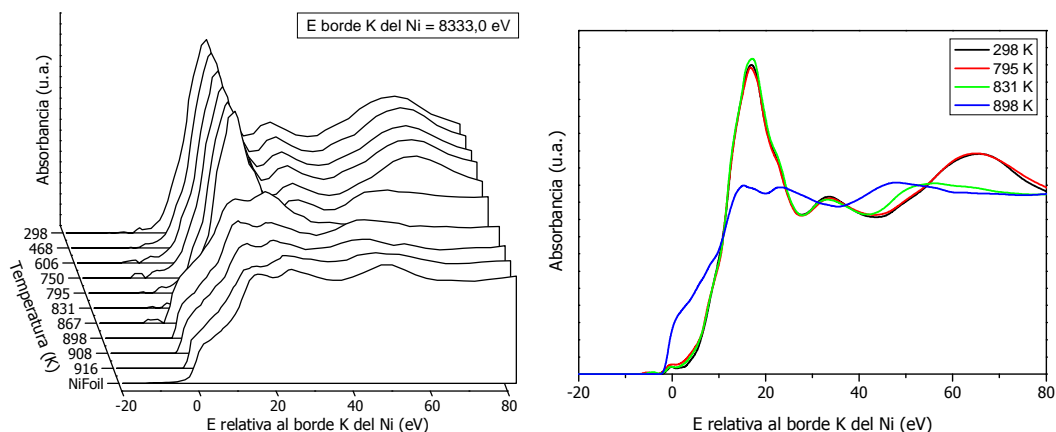


Figura 6.10. Izquierda: Evolución de los espectros XANES en el borde Ni K respecto de la temperatura para CuNi-CG/b bajo flujo de CH₄ diluido. Derecha: Espectros de las especies principales detectadas.

6.2.1.2.3. Borde LIII del Ce

En la figura 6.11 se muestran la evolución de los espectros XANES obtenidos durante el ensayo CH₄-TPR.

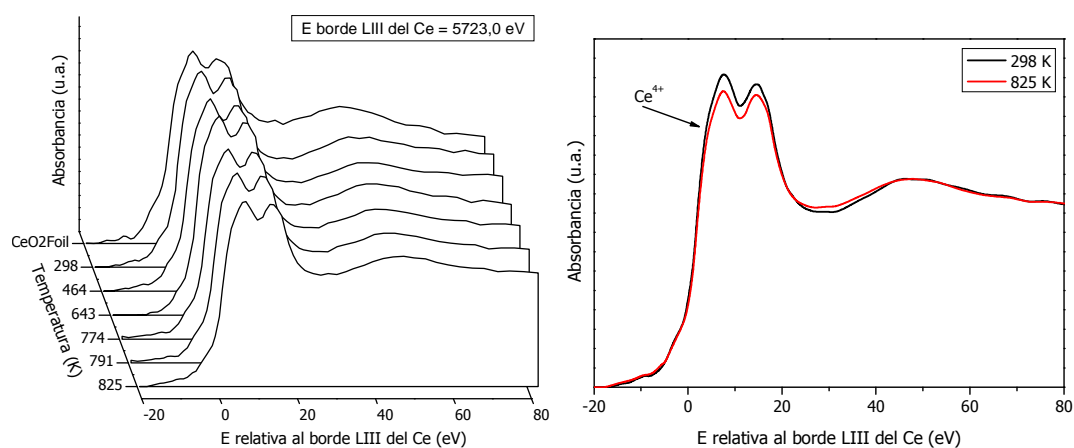


Figura 6.11. Izquierda: Evolución de los espectros XANES en el borde Ce LIII respecto de la temperatura para CuNi-CG/b bajo flujo de CH₄ diluido. Derecha: Espectros de las especies principales detectadas.

El seguimiento realizado mediante absorción de rayos X para el borde LIII del Ce no permite extraer ninguna conclusión con precisión. Puede verse cómo, en este caso, únicamente ha sido posible tomar espectros XANES hasta 825 K. A partir

de esa temperatura la pastilla se rompió, por lo que fue imposible continuar con el experimento. Siendo meticuloso, puede apreciarse a esa temperatura una ligera disminución de intensidad en los picos principales del espectro. Dicho descenso podría preceder al comienzo de la reducción, al igual que ocurría para el catalizador CuNi-C/b. Aunque también podría deberse simplemente a un efecto térmico: al aumentar la temperatura podría aumentar el grado de desorden que afectaría a la intensidad de los picos.

Seguidamente, en la figura 6.12 se muestra el seguimiento de los gases de salida del reactor mediante espectrometría de masas.

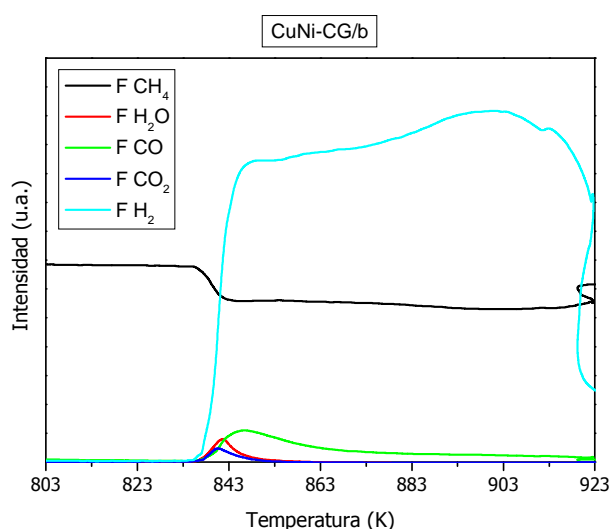


Figura 6.12. Evolución de los gases indicados a la salida de la celda XAS para el *cermet* CuNi-CG/b bajo flujo de CH₄ diluido.

Como ya se ha mencionado a lo largo de esta sección, el seguimiento de los gases procedentes del reactor mediante MS fija el comienzo de la reacción, prescindiendo de contribuciones minoritarias, en torno a 833 K, siendo las reacciones involucradas similares a las descritas en el caso anterior. En cualquier caso, la comparación de estos resultados con los obtenidos para el *cermet* CuNi-C/b muestra cómo la adición de Gd mejora el comportamiento del sistema frente a la oxidación de metano. El análisis conjunto permite concluir respecto a efectos beneficiosos de la introducción de Gd; por un lado, aumenta la reducibilidad del catalizador llevando a menores temperaturas (~50 K) el inicio de la reacción y por otro, aumenta la actividad catalítica ampliando la ventana de conversión.

6.2.1.3. *Cermet CuFe-C/b*

6.2.1.3.1. Borde K del Cu

En la figura 6.13 se muestra la evolución de los espectros XANES para el borde K del Cu obtenidos bajo condiciones de reacción. Al contrario de lo sucedido con los *cermets* de CuNi, la evolución de los espectros XANES para el borde K del Cu en el catalizador de CuFe (i.e., CuFe-C/b) no muestran una reducción total del Cu. La gráfica de la derecha en la figura 6.13 permite apreciar cómo el estado final alcanzado por dicha especie presenta un perfil análogo al esperado para una mezcla de especies Cu^+ y Cu^0 [11]. Parece por tanto que la interacción entre Cu y Fe afecta a la reducibilidad del primero, desplazando a temperaturas más elevadas la reducción del Cu.

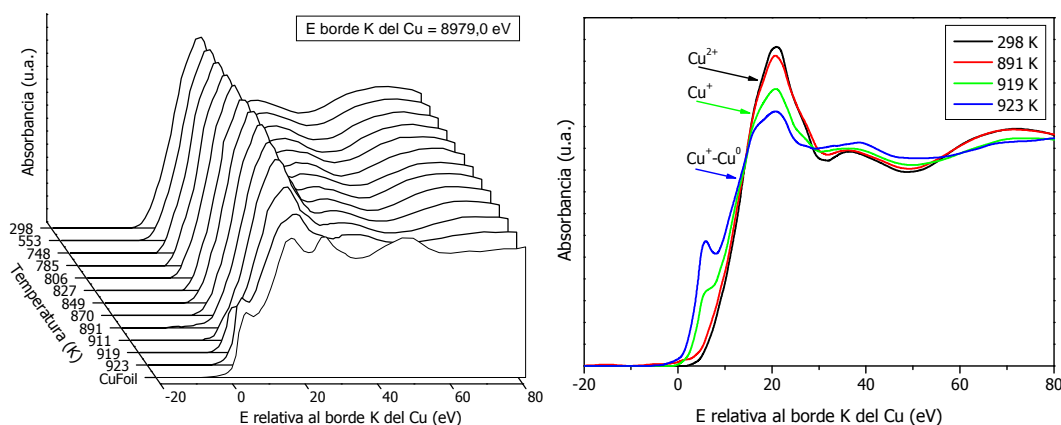


Figura 6.13. Izquierda: Evolución de los espectros XANES en el borde Cu K respecto de la temperatura para CuFe-C/b bajo flujo de CH_4 diluido. Derecha: Espectros de las especies principales detectadas.

6.2.1.3.2. Borde K del Fe

En la figura 6.14 se muestran la evolución de los espectros XANES para el borde K del Fe obtenidos bajo condiciones de reacción. El seguimiento realizado sobre este borde muestra cómo apenas se han producido cambios en el espectro tras someter al *cermet* a las condiciones de operación. Las diferencias observadas entre los espectros inicial y final se atribuyen fundamentalmente al efecto térmico, anteriormente mencionado. Por lo que podría decirse que el Fe no ha experimentado ninguna reducción en el transcurso de la interacción con metano hasta 923 K.

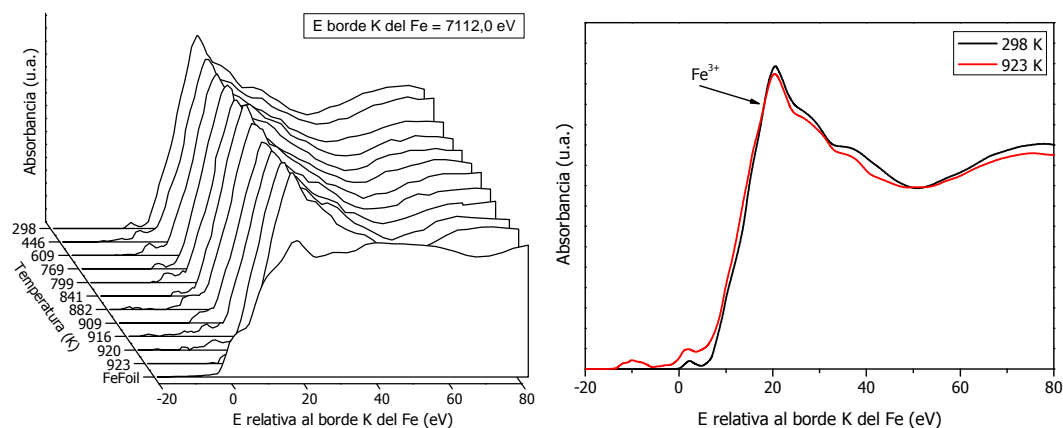


Figura 6.14. Izquierda: Evolución de los espectros XANES en el borde Fe K respecto de la temperatura para CuFe-C/b bajo flujo de CH₄ diluido. Derecha: Espectros de las especies principales detectadas.

6.2.1.3.3. Borde LIII del Ce

En la figura 6.15 se muestra la evolución de los espectros XANES para el borde LIII del Ce obtenidos bajo condiciones de reacción. En este caso no se observa un cambio significativo en los espectros XANES que pueda atribuirse a un cambio en el estado de oxidación de este elemento.

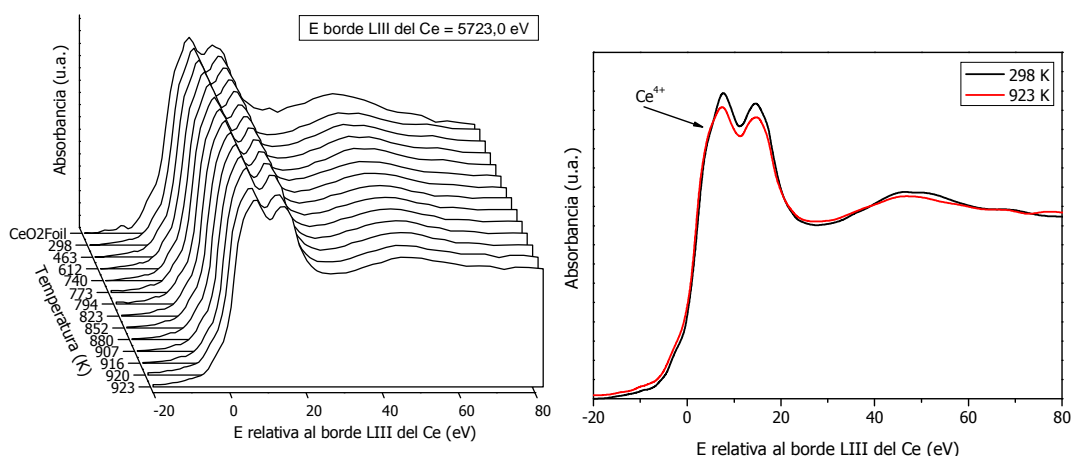


Figura 6.15. Izquierda: Evolución de los espectros XANES en el borde Ce LIII respecto de la temperatura para CuFe-C/b bajo flujo de CH₄ diluido. Derecha: Espectros de las especies principales detectadas.

En la figura 6.16 se muestra la evolución de los gases a la salida del reactor para este sistema. Los datos obtenidos corroboran lo observado mediante el análisis XANES: prácticamente no ha habido reacción en el intervalo de temperaturas estudiado. Se puede apreciar la generación de una muy pequeña cantidad de agua (y CO₂) que tendrá relación con la reducción parcial sufrida por el Cu.

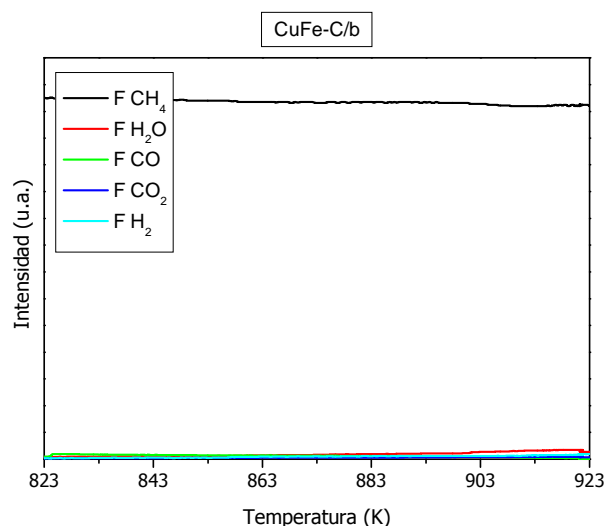
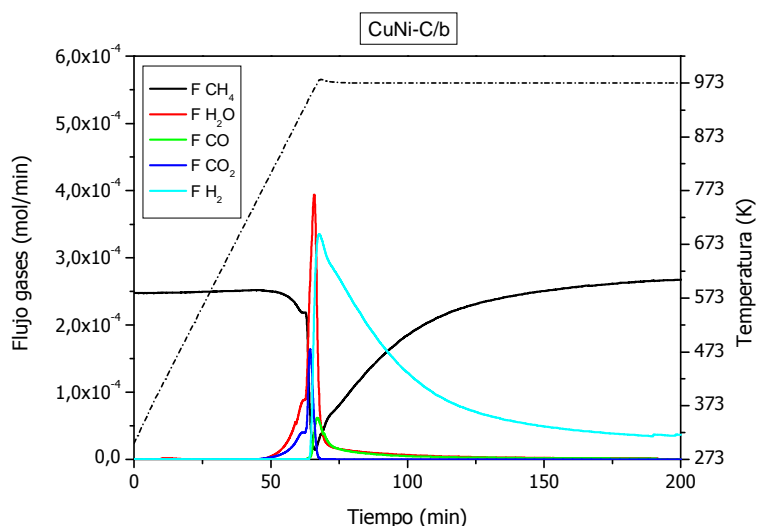


Figura 6.16. Evolución de los gases a la salida del reactor para el *cermet* CuFe-C/b.

6.2.2 CH₄-TPR de los *cermets* preoxidados

Con el objetivo de comparar el efecto que produce la disminución de la temperatura del tratamiento de calcinación en la actividad redox/catalítica, se han llevado a cabo experimentos CH₄-TPR en el reactor de laboratorio con los tres *cermets* estudiados mediante XAS empleando el mismo sistema utilizado para la realización de dichos ensayos en los Capítulos 4 y 5 (Ver Experimental). En la figura 6.17 se muestra la evolución de los gases a la salida del reactor seguida mediante MS para los 3 *cermets* anteriormente analizados. Igualmente, mediante este estudio podrá examinarse, por comparación con las graficas de la figura 5.17, el efecto que produce la disminución de la temperatura del tratamiento de calcinación en la actividad redox/catalítica de estos *cermets*.



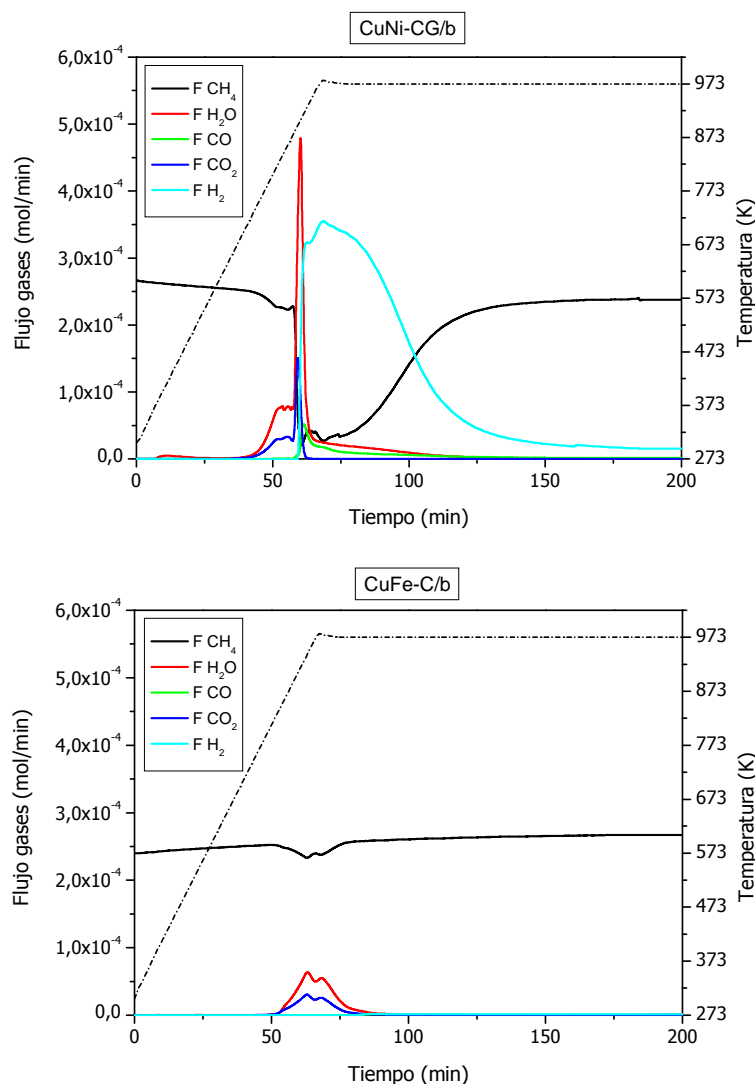


Figura 6.17. Actividad de los *cermets* indicados durante los ensayos CH_4 -TPR.

En primer lugar, comentar que las diferencias apreciadas entre las evoluciones de los gases a la salida del reactor observadas para los experimentos XANES respecto de las realizadas en el equipo mostrado en la figura 3.22, pueden achacarse a la diferente configuración empleada (i.e: tipo de reactor, presentación de la muestra, etc.) entre dichos ensayos.

Al igual que sucedía para los *cermets* calcinados a 1223 K (véase sección 5.7.2), los sistemas bimetálicos con Ni favorecen el comienzo de la reacción a menor temperatura, siendo aquel que presenta elementos dopantes en la fase fluorita (en este caso Gd), el que registran una mayor facilidad para la activación del metano. Así, para los sistemas calcinados a 973 K el comienzo de la reacción se produce a 773, 673 y 798 K para CuNi-C/b, CuNi-CG/b y CuFe-C/b.

En primer lugar, la aparición inicial para los tres *cermets* de los productos procedentes de la oxidación completa del metano ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), de acuerdo a las asignaciones realizadas en los capítulos precedentes, podría estar fundamentalmente relacionada con la activación del metano en las partículas de CuO . La presencia del “doblete” anteriormente citado en la señal de ambas especies gaseosas típica de la reducción de este compuesto (ver Capítulo 4) confirma dicha afirmación. Seguidamente, ya únicamente para los *composites* de CuNi , se observa un aumento muy significativo en la producción de CO_2 y agua, donde la máxima producción de la primera de estas especies coincide con la aparición de H_2 y CO . Esto evidencia que dicha oxidación del catalizador está relacionada con la activación de la molécula de metano sobre las partículas del óxido mixto rico en Ni . La similar morfología observada para la señal del CO_2 durante los ensayos CH_4 -TPR para los *cermets* monometálicos de Ni , da consistencia a esta aseveración. Una vez alcanzado este punto, se produce un descenso en la generación de H_2O y CO_2 , surgiendo una cantidad considerable de H_2 . Esto sugiere que la activación del metano se está produciendo fundamentalmente sobre las partículas de Ni reducido. En la evolución de las señales de H_2 para ambos sistemas el máximo coincide con la temperatura máxima del experimento, comenzando la desactivación del catalizador a partir de este momento. Dicha desactivación se deberá, del mismo modo que se ha postulado para los catalizadores calcinados a temperatura superior, al agotamiento del oxígeno activo necesario para la gasificación de los residuos carbonosos depositados sobre la superficie del catalizador y que tienden a bloquear los centros activos. La baja producción de CO observada para el tramo isoterma indica la baja capacidad oxidativa de los sistemas en esa etapa para ambos catalizadores, dando consistencia a esta hipótesis.

Puede apreciarse, en cualquier caso, cómo la producción de H_2 por parte del catalizador dopado con Gd se mantiene a un nivel más alto durante un tiempo superior respecto del mostrado por el *cermet* CuNi-C/b . Este resultado muestra una muy buena correlación con lo observado durante los ensayos CH_4 -TPR/XANES/MS.

Para el *cermet* de CuFe únicamente se aprecia la reducción atribuida inicialmente al CuO . El balance de materia al oxígeno indica la participación de alguna otra especie en la reacción. La reducción parcial del óxido mixto de Cu y Fe que tendría lugar de estar sucediendo, daría lugar a especies oxidadas que no favorecen la aparición de productos procedentes de la oxidación parcial. Por tanto, la presencia de cantidades residuales de CO y H_2 sugiere que se está reduciendo

parcialmente el óxido de cerio, en buen acuerdo con los datos obtenidos del análisis XANES y los resultados obtenidos para los óxidos cerámicos de referencia.

En la tabla 6.5 se muestra la conversión total de metano y la selectividad a H₂ y C generado.

Tabla 6.5. Conversión total de CH₄ y selectividad a productos para los *cermets* indicados.

| Muestra | Conversión (%) | Selectividad (%) | |
|-----------|----------------|------------------|-------|
| | | H ₂ | C |
| CuNi-C/b | 17,13 | 84,76 | 82,93 |
| CuNi-CG/b | 23,22 | 85,91 | 86,36 |
| CuFe-C/b | 1,26 | 7,41 | 4,07 |

Se puede apreciar que la conversión mostrada por los *cermets* de CuNi ha sufrido un aumento importante respecto de la obtenida para los *cermets* calcinados a mayor temperatura. Además, la selectividad para ambos productos también ha experimentado un incremento notable.

En la tabla 6.6 aparecen los valores procedentes del balance de materia al oxígeno. Se aprecia cómo vuelve a ser el *cermet* dopado con Gd el que mayor cantidad de oxígeno aporta a la reacción. Siendo, además, el *cermet* que más área superficial presenta y el más activo para la reacción con metano. Esto confirma, como ya había podido verse para los *cermets* cuyo comportamiento se ha analizado en los capítulos anteriores, la importancia de la presencia de un mayor número de centros activos a nivel superficial sobre el grado de conversión de metano. Por otra parte, para los tres compuestos estudiados el porcentaje de oxígeno extraído del *bulk* se aproxima al 92%, lo que indica la relevancia de los procesos de transferencia de oxígeno desde el *bulk* a la superficie en la actividad del catalizador. Por último, puede observarse para los catalizadores de CuNi un incremento en la cantidad de oxígeno extraído de la fase cerámica, respecto del observado para los sistemas calcinados a 1223 K (véase tabla 5.19). Esto sugiere que la disminución de la temperatura de calcinación favorece la implicación en mayor grado de la fase cerámica en los procesos de oxidación, probablemente debido a un aumento relativo en la cantidad de defectos en los cristales de menor tamaño que facilitaría el transporte de oxígeno en ellos.

Tabla 6.6. Balance de materia al oxígeno tras someter a los *cermets* indicados a los ensayos CH₄-TPR mostrados en la fig. 6.17.

| Muestra | O ²⁻ superficial (mol) | O ²⁻ consumido (mol) | O ²⁻ <i>bulk</i> extraído (mol) | O ²⁻ extraído fase cerámica (mol) |
|-----------|-----------------------------------|---------------------------------|--|--|
| CuNi-C/b | $1,54 \cdot 10^{-4}$ | $4,50 \cdot 10^{-3}$ | $4,35 \cdot 10^{-3}$ | $0,88 \cdot 10^{-3}$ |
| CuNi-CG/b | $1,90 \cdot 10^{-4}$ | $5,20 \cdot 10^{-3}$ | $5,01 \cdot 10^{-3}$ | $1,33 \cdot 10^{-3}$ |
| CuFe-C/b | $8,32 \cdot 10^{-5}$ | $2,40 \cdot 10^{-3}$ | $2,32 \cdot 10^{-3}$ | - |

6.2.3 Análisis EXAFS

En la figura 6.18 se presentan el espectro EXAFS extraído y ponderado ($k^3\chi(k)$) y la transformada de Fourier de dicha función que produce un espectro en frecuencias denominado función de distribución pseudo radial (PRDF) pertenecientes a dos láminas de níquel y cobre metálico, empleadas como referencia.

En primer lugar, hay que destacar que estas gráficas no pertenecen al mismo experimento, por tanto no pueden establecerse relaciones entre sus intensidades. Se aprecia en esta figura cómo ambos metales presentan la principal esfera de coordinación, atribuible al enlace Cu-Cu o Ni-Ni en cada caso, a similar distancia radial: $\sim 2,2$ Å. Al presentar las dos especies idénticas estructuras cristalográficas, se observan pocas diferencias en la PRDF de esta primera esfera de coordinación. Sin embargo, sí aparecen diferencias más significativas en el espectro EXAFS y la PRDF de la tercera esfera de coordinación.

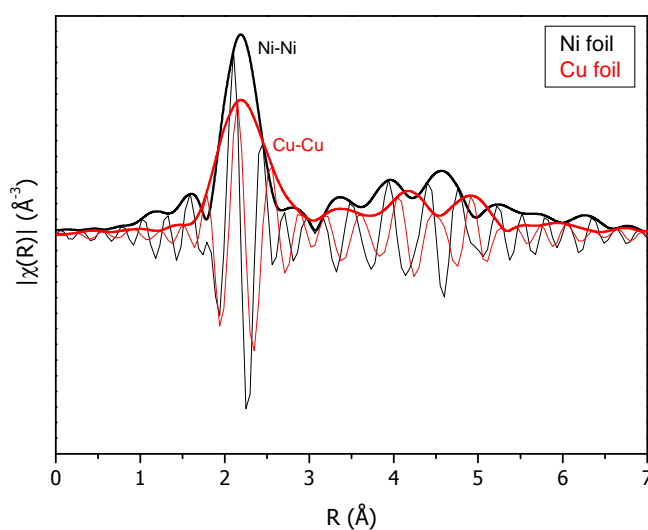


Figura 6.18. $k^3\chi(k)$ y PRDF para los *foils* de referencia de Cu y Ni metálico.

A continuación, en la figura 6.19 se muestran la $k^3\chi(k)$ y la PRDF para el Cu y el Ni del *cermet* CuNi-C/b a temperatura ambiente, tras haber sido sometido al ensayo de reacción con metano. En primer lugar, se observa cómo para ninguno de los casos, aparece un pico intenso centrado en torno a 1,9 Å que usualmente se asigna al enlace metal-oxígeno (M-O) [12], lo que está indicando que ambos elementos se encontrarán fundamentalmente reducidos, confirmando el análisis XANES que así lo indicaba.

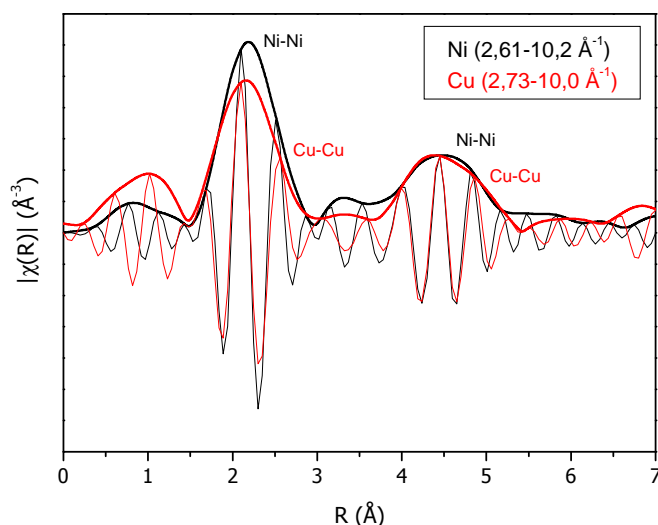


Figura 6.19. $k^3\chi(k)$ y PRDF del *cermet* CuNi-C/b tras ser sometido al ensayo CH₄-TPR/XANES/MS.

Observando, a continuación, las dos bandas intensas centradas a: 2,2 y 4,5 Å, asociadas al enlace metal-metal pero con distinto número de coordinación [13], puede verse cómo entre ellas existe una muy buena correspondencia, lo que parece confirmar que ambos metales poseen idénticas esferas de coordinación. Quizá el dato más relevante lo encontremos en la similitud de las funciones $k^3\chi(k)$ de la 1ª y 3ª esferas de coordinación. Este hecho indica que ambas especies presentan átomos vecinos de similar naturaleza, por lo que sin ser determinante, este análisis aporta una evidencia más sobre la posible formación de una aleación entre el Cu y el Ni durante el tratamiento reductor, como ya se había indicado mediante XRD en el Capítulo 5.

6.2.4 Caracterización de los materiales tras los ensayos CH₄-TPR/XANES/MS

6.2.4.1. Caracterización de los depósitos de carbono

6.2.4.1.1. ¹⁸O₂-TPO

En la figura 6.20 se muestra la evolución de las señales del MS asignadas al C¹⁸O₂ y al C¹⁸O-¹⁶O. En este caso, el finalidad de realizar estos ensayos empleando oxígeno marcado isotópicamente (¹⁸O₂) ha sido tratar de separar procesos de gasificación del coque generado respecto de CO₂ proveniente de descomposición de carbonatos que podrían estar presentes en los sistemas (tanto en las muestras iniciales como después de los correspondientes ensayos CH₄-TPR).

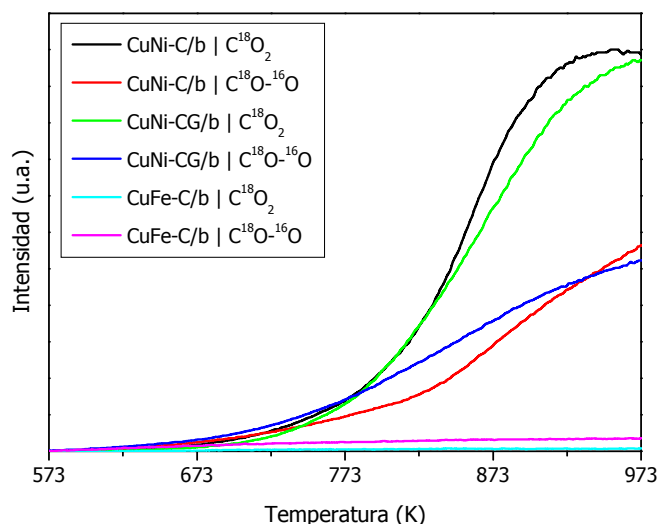


Figura 6.20. Evolución del C¹⁸O₂ y C¹⁸O-¹⁶O durante los ensayos de ¹⁸O₂-TPO para los *cermets* indicados tras ser sometidos al ensayo CH₄-TPR/XANES/MS.

No se aprecian, para los dos *cermets* de CuNi analizados, diferencias significativas en la naturaleza de las especies carbonosas generadas durante la reacción con metano en relación a su temperatura de gasificación. En ambos sistemas, los dos isotopómeros de CO₂ detectados (C¹⁶O₂ muestra una intensidad residual en cualquier caso) aparecen a temperaturas similares y siguen perfiles análogos, lo que indica que el CO₂ detectado debe provenir casi exclusivamente del mismo proceso, en este caso la gasificación del coque generado considerando los isotopómeros observados; se debe tener en cuenta en este sentido que el hecho de observar C¹⁸O-¹⁶O debe atribuirse a un intercambio de oxígeno con la muestra previo o simultáneo a la generación de CO₂, como se mostrará más adelante. Para el

sistema de CuFe, no se observa más que una leve producción de la especie $C^{18}O-^{16}O$ procedente de la gasificación de coque, de acuerdo con la baja actividad de pirólisis detectada para este sistema.

En comparación con los resultados obtenidos durante los ensayos TPO para los *cermets* calcinados a 1223 K, en este caso el máximo de la producción de CO_2 parece estar desplazado a mayores temperaturas (> 873 K), que apuntaría a que la mayor cantidad de depósitos generados en los ensayos CH_4 -TPR/XANES/MS sobre los sistemas calcinados a 973 K, a diferencia de lo observado en el capítulo anterior para los catalizadores análogos calcinados a 1223 K, tendría carácter mayoritariamente grafitico. Se debe, en cambio, tener en cuenta que el sistema experimental empleado en este caso es diferente al empleado en los ensayos TPO de capítulos anteriores, y no sólo en términos del tipo de reactor empleado. En estos ensayos con $^{18}O_2$ se empleó un sistema “estático” en el que el CO_2 generado no es eliminado; i.e., la presión parcial de CO_2 en este caso debe ser comparativamente mayor que en el sistema de flujo empleado durante los ensayos TPO de capítulos anteriores. En estas condiciones, la combustión de los depósitos carbonosos se vería más dificultada por lo que la comparación directa no es factible en términos generales. Por ello, se procede a completar esta caracterización en las siguientes secciones mediante otras técnicas que permitan una comparación más directa.

6.2.4.1.2. Espectroscopía Raman

La figura 6.21 muestra los espectros Raman de los *cermets* bimetalicos de CuNi, en los cuales pueden apreciarse las bandas principales D y G. Además puede identificarse un hombro asignado a la banda D1, e incluso dos bandas a ~ 2700 y 2900 cm^{-1} (G1 y D2). No se representa el espectro Raman del *cermet* de CuFe debido a que no se ha detectado deposición de coque mediante esta técnica, en buen acuerdo con lo observado en los ensayos $^{18}O_2$ -TPO.

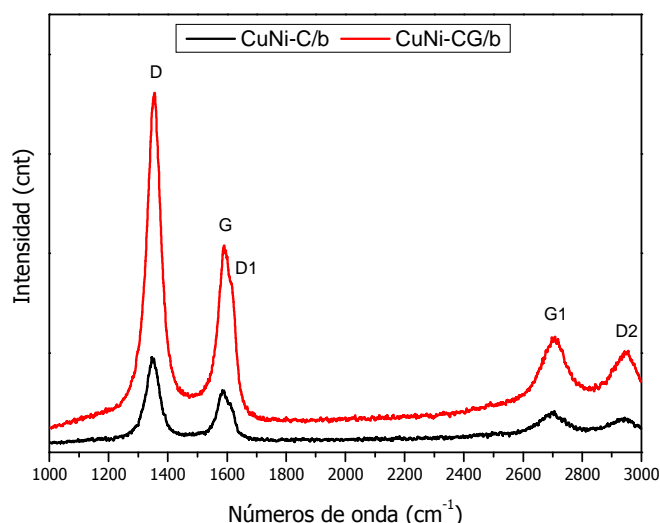


Figura 6.21. Espectros Raman para los *cermets* bimetalógicos indicados tras los ensayos CH₄-TPR/XANES/MS.

Si se analiza, al igual que se ha hecho en el capítulo anterior (sección 5.7.1.2), la relación de intensidades de los picos D y G se observa cómo en este caso, los depósitos formados sobre el *cermet* que contiene Gd presentan un menor grado de grafitización, aunque en realidad presentan valores relativamente similares, estando esto de acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos ¹⁸O₂-TPO mostrados anteriormente.

Tabla 6.7. Relación I_D/I_G resultante del análisis de los espectros Raman para los *cermets* indicados.

| I _D /I _G | |
|--------------------------------|---------|
| CuNi-C/b | 1,0-1,5 |
| CuNi-CG/b | 1,2-1,8 |

Estos resultados permiten matizar lo expuesto en la sección anterior, en la que, en base a la temperatura de gasificación, se proponía que los residuos carbonosos presentaban fundamentalmente naturaleza gráfica. En este caso, la espectroscopía Raman indica un grado de desorden bastante elevado (según los datos de la tabla 6.7), es decir, una baja cristalinidad de los depósitos, por lo que su temperatura de gasificación debería de ser más baja. En este sentido, la ausencia de un “doblete” en la banda G1 confirma el grado relativamente bajo de grafitización de los depósitos [14]. Hay que tener en cuenta, en todo caso, que el uso de reactores y equipos diferentes en los ensayos TPO efectuados en cada caso, no permite una comparación cuantitativa entre los resultados obtenidos en cada caso (para muestras calcinadas a 1223 o 973 K).

6.2.4.2. Caracterización estructural, morfológica y textural

6.2.4.2.1. Difracción de rayos X

En la figura 6.22 se muestran los difractogramas de rayos X para los *cermets* usados.

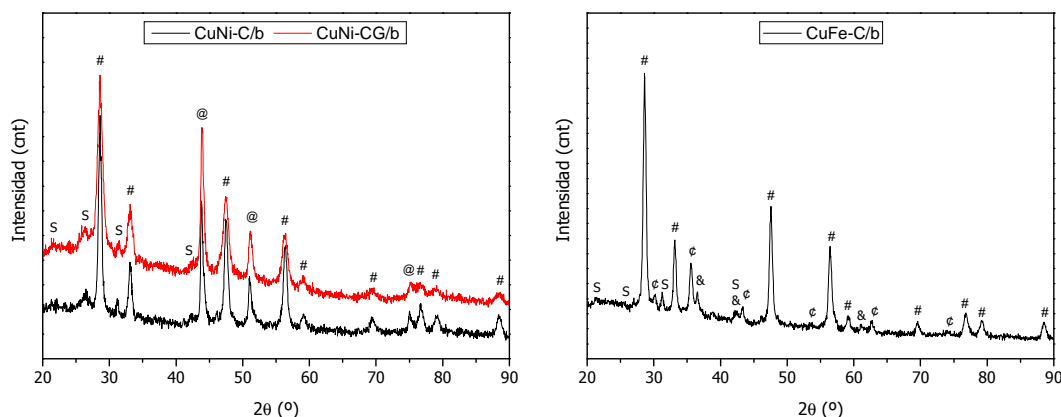


Figura 6.22. Difractogramas de rayos X de las muestras indicadas tras los ensayos CH₄-TPR/XANES/MS (y exposición al aire a temperatura ambiente). Fases cristalinas presentes: (#) fluorita, CeO₂ u óxidos mixtos relacionados; (@) Cu-Ni; (ϕ) CuFe₂O₄; (&) Cu₂O; (S) SiO₂.

En los difractogramas de ambas series de *cermets* aparecen en común las reflexiones asignables a la estructura fluorita del CeO₂ (JCPDS 34-0394) y al SiO₂ (JCPDS 81-0067) añadido durante la preparación de las pastillas.

Puede observarse, además, en los difractogramas de los *cermets* de CuNi cómo aun habiendo reducido la temperatura de los tratamientos aplicados a las muestras (calcinación y operación), tras la reacción con metano nuevamente pueden asignarse picos de difracción a la formación de una aleación entre ambas especies metálicas (JCPDS 65-7246), al igual que ocurría para los catalizadores bimetalícos calcinados a 1223 K. Este resultado apunta en la misma dirección que la suposición realizada en base a los análisis EXAFS, de los cuales puede extraerse que el entorno químico de ambos elementos presenta idéntica naturaleza tras el ensayo CH₄-TPR.

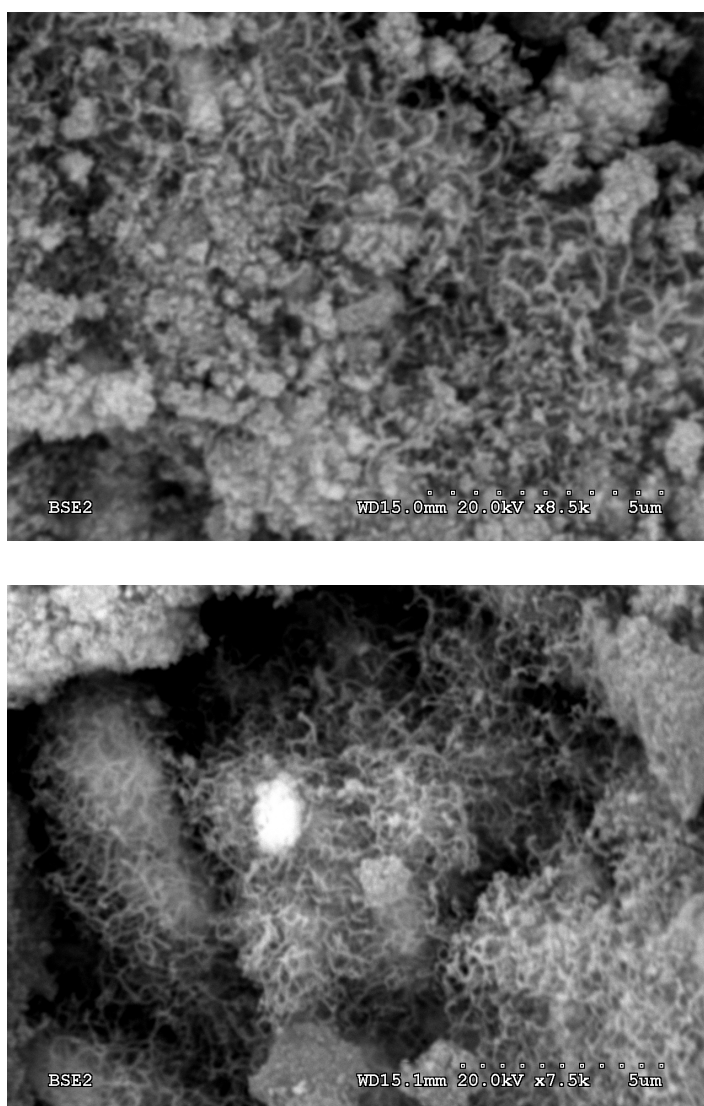
Por su parte, en el difractograma del *cermet* de CuFe pueden identificarse picos de difracción atribuibles al óxido mixto CuFe₂O₄ (JCPDS 34-0425) y al óxido parcialmente reducido de cobre, Cu₂O (JCPDS 75-1531) en buen acuerdo con los datos XANES.

Finalmente, hay que destacar que en ningún caso se aprecia la aparición de la fase reducida estable del óxido de cerio (Ce₂O₃) para ninguno de los *cermets*, lo que sugiere, en base a la comparación con los datos en el capítulo anterior, que esta fase debe formarse bajo reducción a temperatura relativamente alta, si tenemos en

cuenta que, a diferencia de los ensayos CH₄-TPR/XANES/MS realizados sobre las muestras calcinadas a 973 K, los ensayos CH₄-TPR realizados sobre las muestras calcinadas a 1223 K se llevan hasta 973 K, manteniéndose a esa temperatura hasta alcanzar una condición estacionaria (en base a la evolución de los gases producidos).

6.2.4.2.2. Análisis SEM-EDX

En la figura 6.23 se muestran imágenes SEM de los *cermets* tras ser sometidos al ensayo CH₄-TPR.



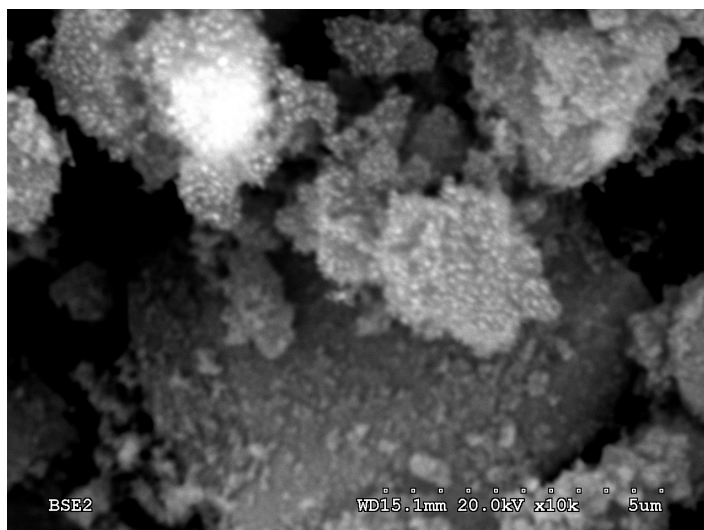


Figura 6.23. Imágenes SEM de los *cermets* CuNi-C/b (arriba), CuNi-CG/b (centro) y CuFe-C/b (abajo) tras ser sometidos al ensayo CH₄-TPR/XANES/MS.

En la figura 6.23 se observa cómo en las imágenes pertenecientes a los catalizadores que contienen Ni (arriba y centro) puede apreciarse la naturaleza filamentosa de los depósitos carbonosos generados durante el ensayo CH₄-TPR, en buen acuerdo con el análisis Raman. Por otra parte, para el *cermet* CuFe-C/b no se aprecia, al menos tras simple análisis visual, la formación de este tipo de residuo carbonoso. Sin embargo, mediante el análisis EDX (véase tabla 6.8) se detecta la presencia de una pequeña cantidad de coque sobre la superficie de este tipo de catalizadores, posiblemente insuficiente para su detección mediante las técnicas Raman o TPO expuestas anteriormente.

Hay que destacar que la proporción de depósitos carbonosos generados en ambos catalizadores de CuNi es semejante, de acuerdo con los resultados mostrados en el ensayo ¹⁸O₂-TPO.

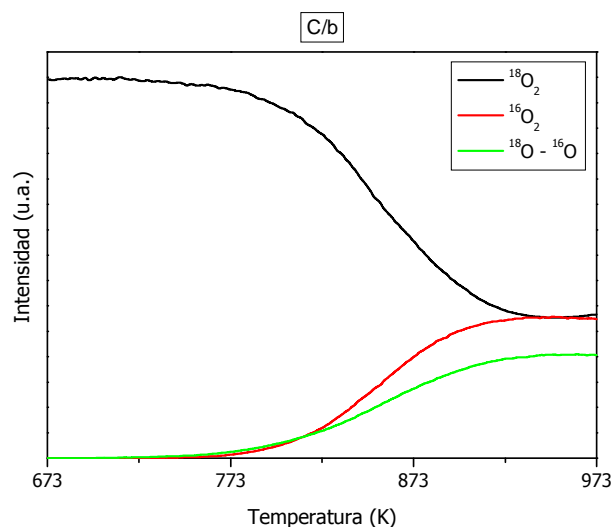
Tabla 6.8. Análisis SEM-EDX en dos zonas representativas de cada sistema para los *cermets* indicados tras los ensayos CH₄-TPR/XANES/MS.

| Muestras | C | O | Si | Cu | Ni/Fe | Ce | Gd |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| CuNi-C/b | 45,97 | 15,77 | 2,99 | 7,70 | 8,77 | 18,80 | - |
| | 57,62 | 21,93 | 4,93 | 3,26 | 3,93 | 8,32 | - |
| CuNi-CG/b | 49,25 | 22,50 | 2,54 | 6,26 | 4,14 | 13,60 | 1,71 |
| | 61,28 | 6,38 | 0,73 | 6,42 | 6,56 | 16,96 | 1,67 |
| CuFe-C/b | 12,46 | 35,98 | 11,32 | 11,10 | 8,73 | 20,41 | - |
| | 20,58 | 40,92 | 9,65 | 5,90 | 5,05 | 17,90 | - |

6.3. Estudio de las propiedades de transporte de oxígeno

Con el objetivo de analizar la movilidad del oxígeno en las muestras (como especie intercambiable en ellas) tanto a nivel superficial como *bulk*, se realizaron ensayos de intercambio isotópico de oxígeno a temperatura programada ($^{18}\text{O}_2$ -TPIE) sobre los óxidos cerámicos de referencia y los *cermets* bimetálicos calcinados ambos a 973 K. Esta técnica proporciona una indicación rápida de la temperatura a la cual el óxido intercambia oxígeno, con lo que se tiene una medida de la actividad del material a ese respecto. De igual modo, el estudio de la evolución de las especies seguidas por MS permite determinar el mecanismo por el cual se produce el intercambio isotópico, así como distinguir la contribución que superficie y *bulk* pudieran tener durante el proceso.

En la figura 6.24 puede verse la evolución de los isotopómeros de oxígeno molecular para los sistemas C/b, CG/b y CT/b, respectivamente. En primer lugar, se observa como el intercambio isotópico comienza a temperatura superior tanto para el C/b como para el CG/b, iniciándose a los 706 K y a los 699 K, respectivamente. Sin embargo, el CT/b presentó una mayor actividad de intercambio, reduciendo hasta los 594 K el comienzo de la reacción.



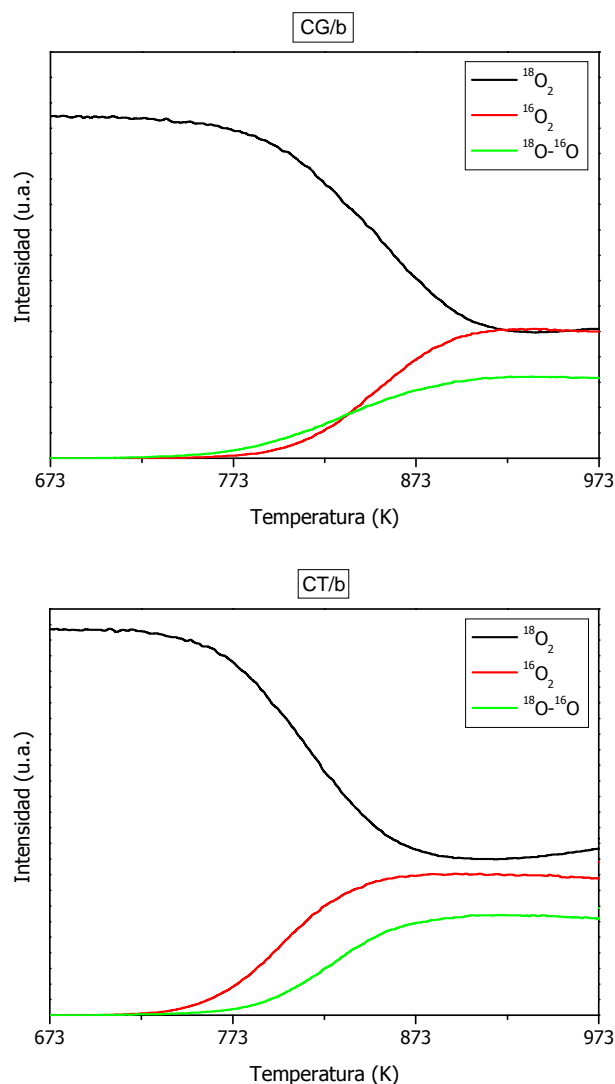


Figura 6.24. Evolución de los isotopómeros de oxígeno durante los ensayos TPIE para los óxidos cerámicos indicados.

Observando la evolución de los isotopómeros se deduce que el mecanismo seguido por los tres óxidos involucra etapas de intercambio simple y múltiple (ver Capítulo 3. Experimental). Este hecho implica la existencia de vacantes aniónicas en la estructura fluorita que favorecen ambos tipos de intercambio, reduciendo la temperatura umbral a la que comienza la reacción [15] debido probablemente a un mayor grado de insaturación coordinativa de la superficie, como ya se ha discutido en el Capítulo 4 y en buen acuerdo con datos bibliográficos sobre este mismo tipo de sistemas [16].

C/b y CG/b presentan un comportamiento mixto al comienzo de la reacción. La aparición cuasi simultánea de ambas especies de oxígeno indica que la reacción se está produciendo en una proporción comparable mediante mecanismos de

intercambio simple y múltiple. Posteriormente, se produce un rápido incremento de la especie $^{16}\text{O}_2$. Esto sugiere que los procesos de heterointercambio, probablemente múltiple, se ven más favorecidos a mayor temperatura.

Por otra parte, el CT/b muestra un comportamiento diferente al de los otros dos sistemas. Durante la primera etapa de la reacción se observa un aumento inicial de la especie $^{16}\text{O}_2$ frente a la ^{18}O - ^{16}O , esto indica que los procesos de heterointercambio múltiple son fundamentalmente los predominantes, lo que es indicativo de la activación en forma de complejos tetranucleares sobre la superficie [15]. Este fenómeno presenta buena concordancia con los resultados experimentales extraídos de análisis previos de óxidos mixtos de Ce-Tb mediante EPR y FTIR con metanol que indicaban un aumento significativo del grado de insaturación coordinativa (i.e., presencia preferente de vacantes asociadas respecto a vacantes aisladas) de la superficie del CeO_2 al incorporar Tb a su estructura [16].

En la figura 6.25 se muestra la evolución con la temperatura de la tasa de intercambio de oxígeno para los tres óxidos estudiados.

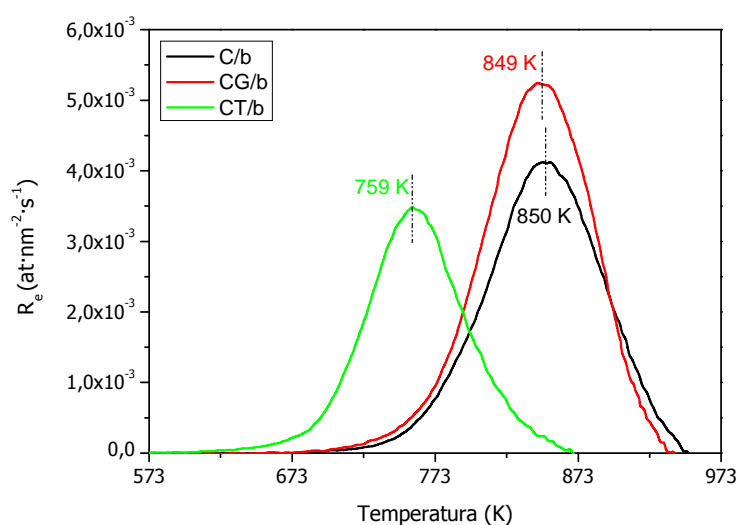
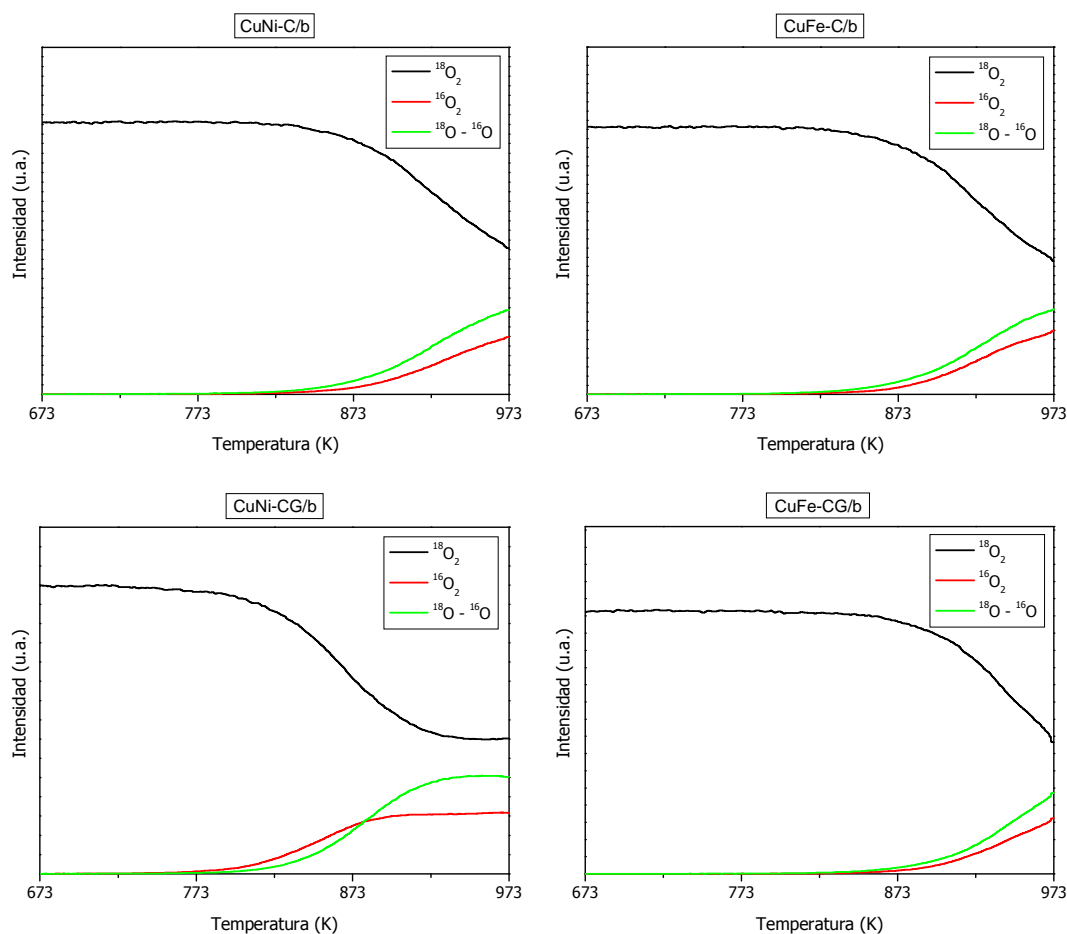


Figura 6.25. Tasas de intercambio de oxígeno durante los ensayos TPIE para los óxidos cerámicos indicados.

En esta figura puede verse el efecto que provoca la introducción de Gd o Tb en la estructura del CeO_2 sobre la tasa de intercambio. Como se ha discutido en los párrafos anteriores, la adición de Gd no parece modificar, al menos de forma significativa, el mecanismo por el cual se produce el intercambio. Esto explica por qué el perfil observado en la figura 6.24 para el CG/b es tan similar al del C/b. Sin embargo, la figura 6.25 muestra un incremento importante en la velocidad de transferencia iónica debido a la presencia de gadolinio, esto es debido a la mayor

presencia de centros coordinativamente insaturados (Ce^{3+} y/o vacantes intrínsecas relacionadas con Gd^{3+}) favorecidos por la incorporación de Gd a la estructura fluorita del óxido de cerio [15]. Por otra parte, ha podido observarse que la introducción de Tb provoca una variación en el mecanismo por el que se produce el intercambio, probablemente debido a la presencia de una mayor cantidad de defectos con mayor grado de insaturación (i.e., conocidos como vacantes asociadas) [17]. En este sentido, la presencia de este tipo de vacantes aniónicas parece reducir la energía de activación del proceso, llevando a temperaturas inferiores el comienzo de la reacción. No obstante, como puede verse en la figura 6.25, la tasa máxima de transferencia de iones es más baja en éste que en los otros dos óxidos, aunque se alcanza a temperaturas inferiores. Este dato está de acuerdo con el menor coeficiente de difusión mostrado por esta clase de óxido mixto en experimentos realizados en condiciones isotermas [16].

En la figura 6.26 se muestra la evolución de los isotopómeros de oxígeno durante los ensayos TPIE para los *cermets* bimetalíticos.



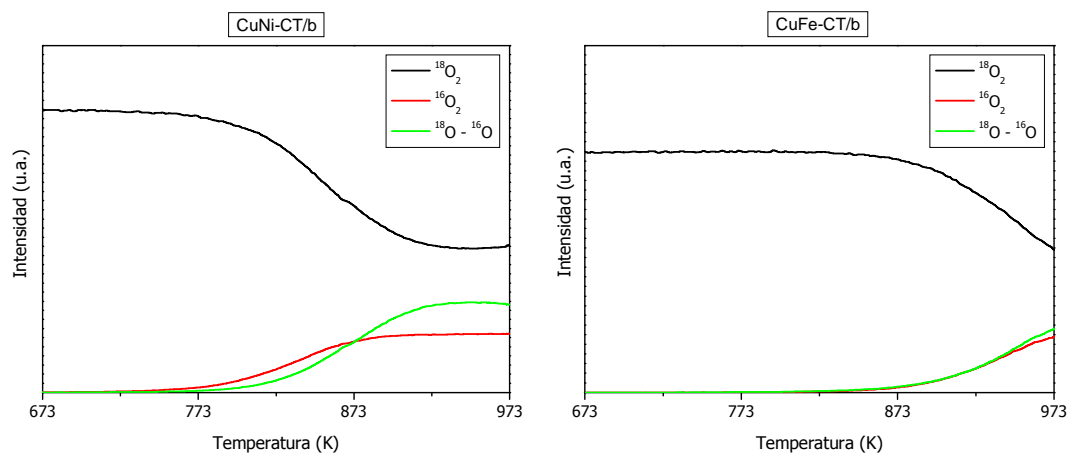


Figura 6.26. Evolución de los isotopómeros de oxígeno durante los ensayos TPIE para los *cermets* bimetalíticos indicados.

Observando las gráficas de la figura 6.26 se observan diferencias importantes en el comportamiento exhibido por ambos sistemas en función de la fase metálica utilizada y de la presencia de los elementos dopantes Gd o Tb. Primeramente, hay que destacar que tanto los *cermets* del sistema de CuFe como el CuNi-C/b no parecen alcanzar, en las condiciones en las que se ha trabajado, el estado de equilibrio durante el transcurso del ensayo, ya que no se observa un mínimo en la evolución de la señal de $^{18}\text{O}_2$. Además, se puede apreciar un incremento significativo en la temperatura de comienzo del intercambio en presencia de hierro, siendo de 783, 737 y 698 K para CuNi-C/b, CuNi-CG/b y CuNi-CT/b, y de 798, 816 y 830 K para CuFe-C/b, CuFe-CG/b y CuFe-CT/b, respectivamente. Comparando estos valores con los observados para los óxidos cerámicos (~ 723 K), se revela un incremento de la temperatura de comienzo de la reacción que probablemente esté relacionado con la mayor área superficial exhibida por éstos ($38,8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para C/b, $29,8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para CG/b y $46,5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para CT/b), dando lugar a una mayor exposición de defectos a nivel superficial, o lo que es lo mismo, centros para la activación del oxígeno.

Por otra parte, el seguimiento de los diferentes isotopómeros parece indicar que todos los sistemas siguen mecanismos idénticos, en los que predomina el intercambio simple y múltiple. En cualquier caso, hay que subrayar que para los sistemas CuNi-CG/b y CuNi-CT/b, el mecanismo de heterointercambio múltiple parece cobrar una relevancia mayor en los momentos iniciales, apareciendo la señal de $^{16}\text{O}_2$ instantes antes que la del isotopómero $^{18}\text{O}-^{16}\text{O}$. Esto podría estar indicando, al igual que ocurría para el CT/b, un leve incremento de vacantes superficiales de tipo asociado en estos materiales.

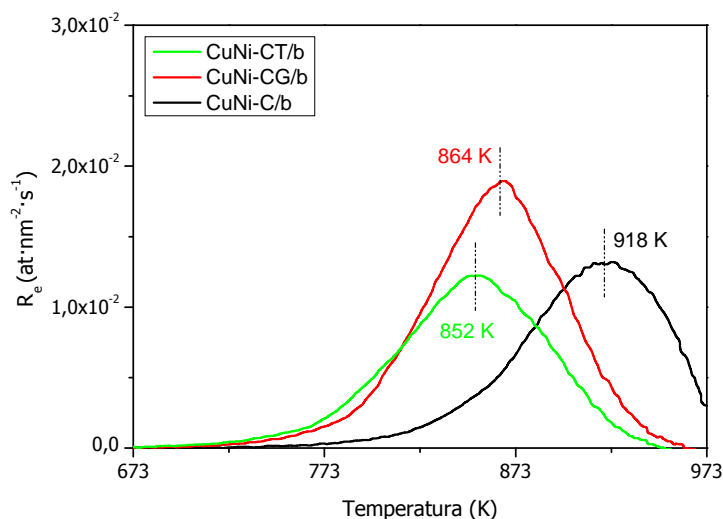


Figura 6.27. Tasas de intercambio de oxígeno durante los ensayos TPIE para los *cermets* bimetalíticos indicados.

La figura 6.27 muestra, para los catalizadores cuya fase metálica contiene Cu y Ni, la diferente tasa de transferencia iónica que se produce al encontrarse presentes en los *cermets* los elementos promotores. Se aprecia, para todos los catalizadores, un aumento de la energía de activación del proceso de transferencia que se traduce en un incremento de la temperatura a la cual se alcanza la máxima velocidad, como ya había podido verse en las gráficas de la figura 6.26. Se observa, además, que la tasa de transferencia sigue la misma tendencia que la mostrada por los óxidos cerámicos de referencia, siendo el orden: $\text{CuNi-CG/b} > \text{CuNi-C/b} > \text{CuNi-CT/b}$. Al igual que sucedía con anterioridad, el compuesto que contiene Tb es el que muestra la tasa máxima de intercambio a la temperatura más baja. Sin embargo, para el CuNi-CG/b parece apreciarse un efecto sinérgico entre la fase metálica y cerámica que produce un incremento de la tasa de transferencia iónica a temperaturas relativamente similares a las observadas para los materiales de referencia (i.e: CG/b). La mayor capacidad de transferencia iónica observada en este tipo de experimento por los sistemas dopados con Gd o Tb, sugiere que la presencia de dichos elementos produce una modificación en la interacción entre la fase metálica y cerámica que mejora el comportamiento de estos materiales. Este mismo fenómeno se ha observado en el Capítulo 5 y en este mismo (véanse secciones 6.2.1 y 6.2.2) para los *cermets* bimetalíticos, los cuales han mostrado una capacidad de oxidación de metano superior al estar presentes en la composición los elementos promotores.

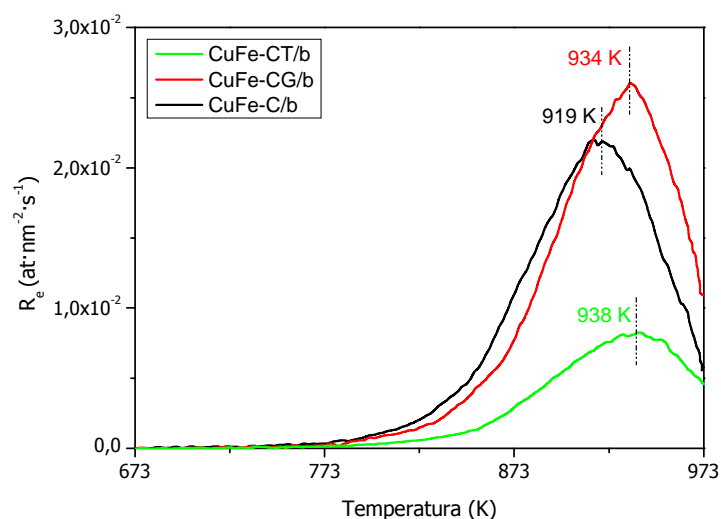


Figura 6.28. Tasas de intercambio de oxígeno durante los ensayos TPIE para los *cermets* bimetalícos indicados.

Los *cermets* de la serie CuFe muestran (figura 6.28) un comportamiento muy diferente al observado para la serie de catalizadores de CuNi. Si bien, siguen la misma tendencia en cuanto a la tasa máxima de transferencia, ésta se alcanza a temperaturas muy superiores a las observadas para los óxidos cerámicos. Además, no se observa que la incorporación al *composite* de Gd o Tb produzca un efecto beneficioso en el comportamiento mostrado; de hecho lo empeora llevando a temperaturas más elevadas la tasa máxima de intercambio. Esta inferior capacidad para la transferencia de iones óxido en los *cermets* bimetalícos del sistema CuFe dopados, presenta buena concordancia con el comportamiento observado por los *cermets* durante los ensayos CH₄-TPR. Como podía observarse en la figura 5.17, los *cermets* que presentaban Gd y Tb en su composición han mostrado una mayor dificultad, apareciendo un retardo, para la oxidación de metano respecto del CuFe-C/a.

En comparación con los resultados obtenidos para los óxidos cerámicos, los *cermets* presentan una tasa de transferencia de iones varios órdenes de magnitud superior. Sin embargo, en cuanto a la cantidad de oxígeno extraída del *bulk* de los materiales, puede verse en la tabla 6.9 que únicamente los catalizadores del sistema CuNi han superado a la teóricamente aportada por los óxidos cerámicos, mientras que los compuestos con fase metálica compuesta por Cu y Fe han mostrado una menor contribución por parte del *bulk*.

Tabla 6.9. Balance de materia al oxígeno tras someter a los *cermets* indicados a los ensayos $^{18}\text{O}_2$ -TPIE.

| Muestra | O²⁻ superficial (mol) | O²⁻ consumido (mol) | O²⁻ bulk extraído (mol) |
|------------------|---|---|---|
| C/b | $2,09 \cdot 10^{-5}$ | $7,70 \cdot 10^{-5}$ | $5,60 \cdot 10^{-5}$ |
| CG/b | $1,58 \cdot 10^{-5}$ | $9,13 \cdot 10^{-5}$ | $7,56 \cdot 10^{-5}$ |
| CT/b | $2,39 \cdot 10^{-5}$ | $1,26 \cdot 10^{-4}$ | $1,02 \cdot 10^{-4}$ |
| CuNi-C/b | $3,24 \cdot 10^{-6}$ | $6,46 \cdot 10^{-5}$ | $6,14 \cdot 10^{-5}$ |
| CuNi-CG/b | $4,23 \cdot 10^{-6}$ | $1,20 \cdot 10^{-4}$ | $1,16 \cdot 10^{-4}$ |
| CuNi-CT/b | $6,25 \cdot 10^{-6}$ | $1,46 \cdot 10^{-4}$ | $1,40 \cdot 10^{-4}$ |
| CuFe-C/b | $1,77 \cdot 10^{-6}$ | $5,35 \cdot 10^{-5}$ | $5,18 \cdot 10^{-5}$ |
| CuFe-CG/b | $1,75 \cdot 10^{-6}$ | $4,64 \cdot 10^{-5}$ | $4,47 \cdot 10^{-5}$ |
| CuFe-CT/b | $5,08 \cdot 10^{-6}$ | $3,99 \cdot 10^{-5}$ | $3,48 \cdot 10^{-5}$ |

6.4. Ensayos en monocelda

En esta sección se muestran los resultados obtenidos tras someter, a los *cermets* bimetálicos, a ensayos de actividad electroquímica bajo corriente de metano puro, una vez conformada la monocelda. Con la realización de estos ensayos no se ha pretendido caracterizar electroquímicamente los *cermets*, estudio que requeriría una mayor extensión que se sale del ámbito del presente trabajo. Más bien, el análisis aquí mostrado tiene como finalidad efectuar una prueba de concepto de los materiales objeto de estudio, con la cual evaluar la valía de éstos para el objetivo propuesto y el grado de consecución de los objetivos.

Se ha sometido a dos de los *cermets* estudiados anteriormente (CuNi-C y CuNi-CT) a ensayos en monocelda. Inicialmente, los sistemas calcinados en aire a 723 K han sido reducidos *in situ* en corriente de H_2 ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) hasta alcanzar una temperatura de 973 K, en este punto comienzan las medidas. Se han seleccionado 3 temperaturas a las cuales se han realizado las medidas, éstas son: 973, 1023 y 1073 K. La temperatura mínima del ensayo, 973 K, se ha fijado en función de los requerimientos del electrolito de YSZ empleado para que éste presente una conductividad iónica adecuada. De igual modo, la temperatura máxima del ensayo, 1073 K, se ha seleccionado en relación a la temperatura máxima de calcinación del cátodo empleada durante la preparación de las monoceldas. A cada una de estas temperaturas se ha realizado un barrido en composición de la corriente de entrada, aumentando la concentración de metano hasta llegar al 100%.

6.4.1. CuNi-C/c

6.4.1.1. Funcionamiento de la pila

En la figura 6.29 se muestra el efecto que tiene la temperatura en el funcionamiento de la celda. En este caso el combustible alimentado a la celda es 100% H_2 . En primer lugar, se aprecia una disminución en el OCV al aumentar la temperatura como predice la ecuación de Nernst [18]. Los valores obtenidos están de acuerdo con los encontrados en la bibliografía [18]. Además, se observa un incremento muy significativo de la potencia de la celda al aumentar la temperatura. Este hecho se debe a que a temperaturas más altas se incrementa la conductividad iónica del electrolito, suministrando más oxígeno para la oxidación del combustible, afectando, a la vez, positivamente a la actividad catalítica de ánodo y cátodo.

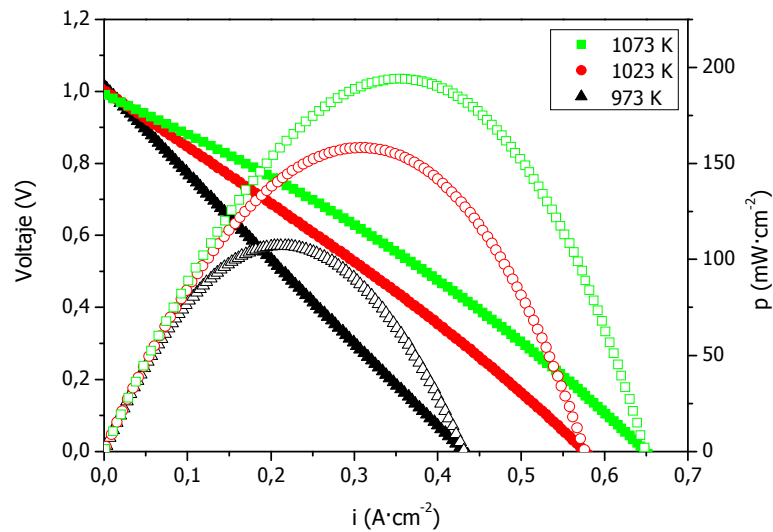


Figura 6.29. Voltaje (símbolos cerrados) y densidad de potencia (símbolos abiertos) en función de la densidad de corriente y la temperatura, en flujo de 100% H_2 para monocelda con ánodo basado en CuNi-C.

En la figura 6.30 se presentan los espectros de impedancia tomados inmediatamente después de la medida del voltaje. En estas gráficas hay que destacar la aparición de un primer arco a altas frecuencias, el más cercano al origen, que puede relacionarse en una primera aproximación con el transporte de carga en la interfase electrolito-electrodo [19] aunque no se puede descartar que sea debido a una mala distribución de los materiales de los electrodos en la matriz cerámica de YSZ. En cualquier caso, habría que realizar un estudio en mayor profundidad sobre la capacitancia eléctrica del sistema para efectuar una asignación precisa.

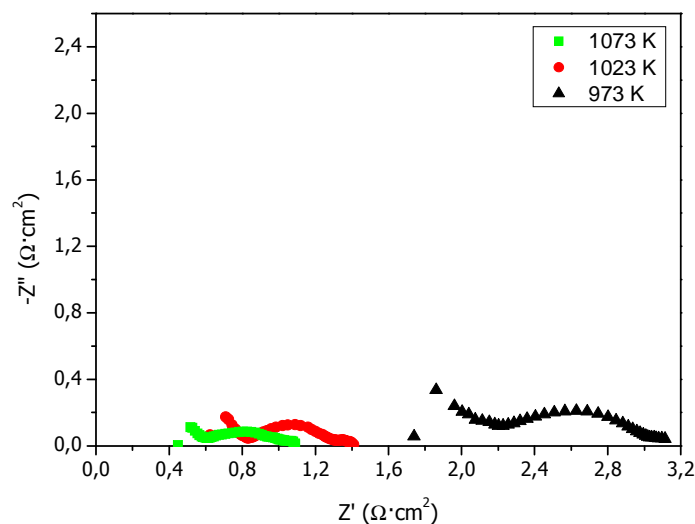


Figura 6.30. Espectro de impedancia en función de la temperatura, con alimentación de 100% H_2 para monocelda con ánodo basado en CuNi-C.

Seguidamente, se observa el efecto que tiene la temperatura en la resistencia óhmica del electrolito. En la tabla 6.10 pueden verse los valores obtenidos para las diferentes resistencias surgidas durante el proceso. En el caso de pérdidas debidas a la resistencia óhmica, estos valores son relativamente superiores a los calculados experimentalmente para electrolitos de YSZ de 100 μm : 0,5-0,2 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ entre 973 K y 1073 K. Este hecho está indicando de antemano, que, en este caso, el electrolito parece presentar ciertos problemas en relación al transporte de iones, procedentes probablemente de la elaboración de la celda. Aun así, puede observarse con claridad un descenso de la resistencia óhmica relacionado con el aumento de temperatura como era de esperar.

Tabla 6.10. Pérdidas óhmica y por polarización de los electrodos ($\Omega\cdot\text{cm}^2$) obtenidas de la fig. 6.30.

| Temperatura (K) | R. óhmica | R. frecuencias altas | R. frecuencias bajas |
|-----------------|-----------|----------------------|----------------------|
| 973 | 2,20 | 0,80 | 0,15 |
| 1023 | 0,84 | 0,54 | 0,09 |
| 1073 | 0,61 | 0,40 | 0,08 |

Posteriormente, se pueden diferenciar en estos diagramas de Nyquist (i.e., espectros de impedancia) las diferentes pérdidas que aparecen en los respectivos electrodos. Se aprecia con claridad cómo el aumento de temperatura favorece la reducción de la resistencia asociada a los electrodos, que será la suma de la resistencia mostrada a altas y bajas frecuencias.

A continuación, se muestra el efecto que produce el aumento de la proporción de metano en la composición hasta alcanzar el 100%.

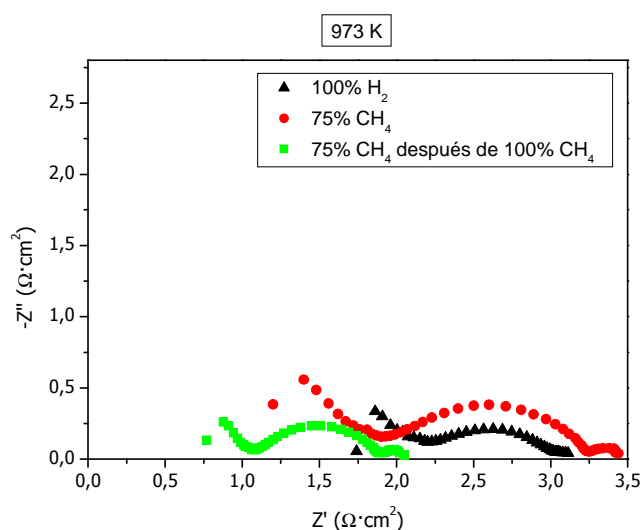


Figura 6.31. Espectro de impedancia a 973 K antes y después de introducir la alimentación de 100% CH_4 para monocelda con ánodo basado en CuNi-C.

En color negro se muestra el espectro de impedancia cuando se introduce en el sistema una corriente de H_2 puro. Seguidamente, se irá aumentando la concentración de metano en la corriente de entrada a la celda. En rojo, puede verse el espectro de impedancia cuando se ha alcanzado el 75% de metano. Finalmente, en verde se muestra el diagrama de Nyquist obtenido tras exponer, durante un tiempo corto, al ánodo a una composición del 100% de CH_4 . No se mantuvo esta composición porque el voltaje de la celda cayó drásticamente, así pues, tras un tiempo de contacto corto se volvió a la composición del 75% de CH_4 . Se pueden observar en estos diagramas efectos dispares. Por un lado, se aprecia, asociado al aumento de la concentración de metano, una disminución de la resistencia óhmica del electrolito respecto del espectro inicial. Sin embargo, también se puede ver un aumento, tanto en la parte real como en la imaginaria, de la curva a altas frecuencias para el primer caso (diagrama rojo). Este efecto queda patente también en la tabla 6.11.

Tabla 6.11. Pérdidas óhmica y por polarización de los electrodos ($\Omega \cdot cm^2$) obtenidas de la fig. 6.31.

| Temperatura (K) | R. óhmica | R. frecuencias altas | R. frecuencias bajas |
|--------------------|-----------|-------------------------|-------------------------|
| 100% H_2 | 2,20 | 0,80 | 0,15 |
| 75% CH_4 | 1,90 | 1,30 | 0,18 |
| 75% CH_4 (2) | 1,08 | 0,80 | 0,14 |

(2) Espectro de impedancia tomado tras alimentar 100% CH_4 durante un tiempo corto y luego se introduce 75% CH_4 .

Por otra parte, cuando se incrementa la proporción de metano, aunque sea durante un corto espacio de tiempo, se genera un efecto muy beneficioso (perfil en verde), que provoca una reducción muy significativa de la resistencia óhmica, así como de las pérdidas en los electrodos, como puede observarse también en la tabla 6.11.

En este caso, teniendo en cuenta lo sucedido en los ensayos anteriores puede asumirse que el arco de alta frecuencia no está relacionado con ningún proceso químico o electroquímico sino probablemente con la microestructura de los electrodos y/o la interfase electrolito-electrodo [20]. Suponiendo que no se ha producido ninguna modificación ni en el cátodo ni el electrolito, todas las diferencias observadas al variar la concentración de metano en la corriente de entrada, únicamente pueden atribuirse a cambios en el ánodo. Por tanto, la modificación del comportamiento observada puede atribuirse a cambios en la microestructura del ánodo que provoca la exposición a la corriente de metano seco.

He et al. [20] relacionan este fenómeno con la probable deposición de especies carbonosas que mejoran la conectividad de la fase metálica, lo que incrementará la conductividad electrónica.

Kim et al. [21] explican este fenómeno asumiendo la existencia en el ánodo de zonas metálicas aisladas que no contribuyen a la reacción electroquímica al no poder ayudar en la transferencia electrónica. La adición de cantidades moderadas de carbón mejorará el contacto electrónico entre ellas y el circuito exterior ya existente. Debido a que de ese modo estará involucrada en la reacción electroquímica una mayor superficie anódica, se producirá un descenso de todas las resistencias [21]. A modo de ejemplo se muestra en la figura 6.32 un posible modelo de la hipótesis aquí planteada.

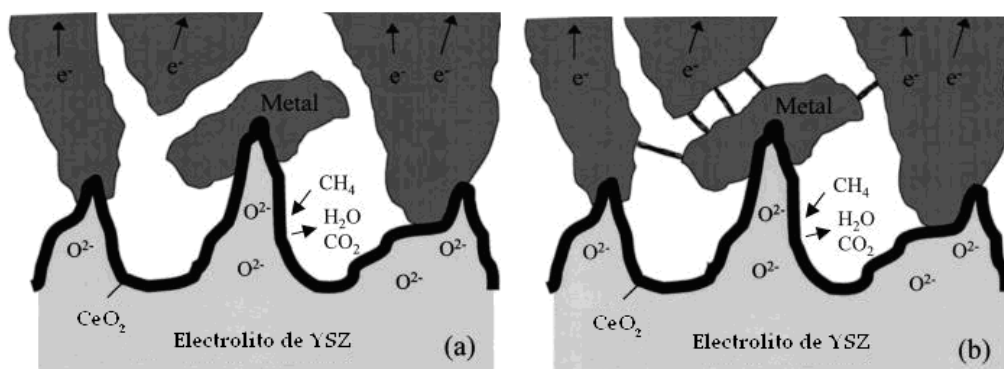


Figura 6.32. Modelo de la TPB del *cermet* (a) antes y (b) después de la reacción con metano [21].

Este mismo efecto se reproduce en los ensayos realizados a temperaturas más elevadas. Pero a diferencia de lo ocurrido a 973 K, cuando se opera a 1023 ó 1073 K, llega incluso a desaparecer la parte inicial del espectro de impedancias, observada a frecuencias más elevadas, como se puede apreciar en la figura 6.32.

En los datos extraídos de la figura 6.33, expuestos en la tabla 6.12, se observa cómo al ir incrementando la proporción de metano en la corriente de entrada se reduce la resistencia óhmica, alcanzando un valor experimental cercano al teóricamente esperado para el tipo de electrolito empleado en estas condiciones. Como ya se ha comentado para el ensayo a 973 K, este fenómeno estará relacionado con la deposición de especies carbonosas que logran aumentar la conductividad electrónica del material. Por otra parte, la anchura del semicírculo a frecuencias altas pasa por diferentes etapas de mejora y empeoramiento en función de la temperatura; probablemente esto es debido a cambios en la microestructura del ánodo que provocan diferentes efectos, aumentando de forma significativa al

introducir metano al 100% en la celda. Finalmente, el arco a frecuencias bajas experimenta un crecimiento al aumentar la concentración de metano. Este arco puede asociarse, en este estudio, con la reacción electroquímica que tiene lugar en la TPB [20]. Observando este valor puede decirse que los cambios producidos por el incremento de la concentración de metano, afectan al proceso electroquímico.

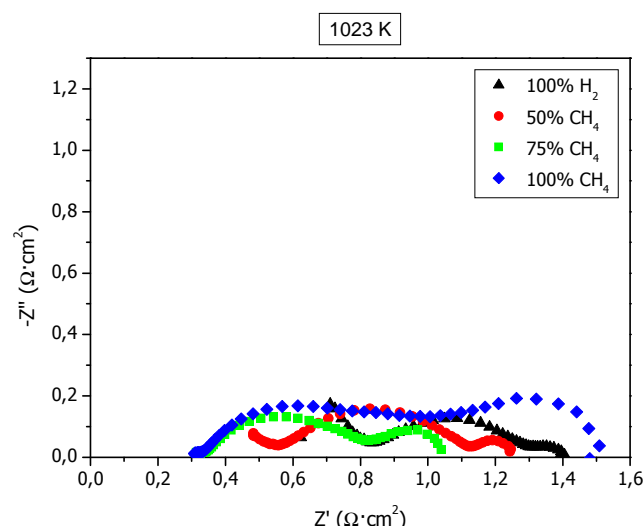


Figura 6.33. Espectro de impedancia a 1023 K en función de la composición de la alimentación para monocelda con ánodo basado en CuNi-C.

Tabla 6.12. Pérdidas óhmica y por polarización de los electrodos ($\Omega\cdot\text{cm}^2$) obtenidas de la fig. 6.33.

| Temperatura (K) | R. óhmica | R. frecuencias altas | R. frecuencias bajas |
|----------------------|-----------|----------------------|----------------------|
| 100% H ₂ | 0,84 | 0,48 | 0,08 |
| 50% CH ₄ | 0,56 | 0,57 | 0,11 |
| 75% CH ₄ | 0,32 | 0,49 | 0,23 |
| 100% CH ₄ | 0,31 | 0,70 | 0,48 |

Seguidamente, en la figura 6.34 se muestra el efecto de la temperatura sobre la potencia desarrollada por la celda cuando se introduce 100% de CH₄. Puede verse cómo la pendiente que siguen ambas curvas i-V es muy similar, apareciendo únicamente a valores altos de densidad de corriente a 1023 K un incremento de las pérdidas por concentración que, al aumentar la temperatura, desaparece. La diferencia más importante puede ser el bajo valor de OCV que muestra la celda a 1023 K, relativamente por debajo del predicho por la ecuación de Nernst. Esto puede estar relacionado con una deposición de carbono quizá más abundante que anteriormente, de tal forma que dificulte el acceso del reactivo a los centros activos y

la salida de los productos, lo que generará problemas de transporte de masa (e.g., gradientes de concentración), en buen acuerdo con lo observado en la figura 6.33.

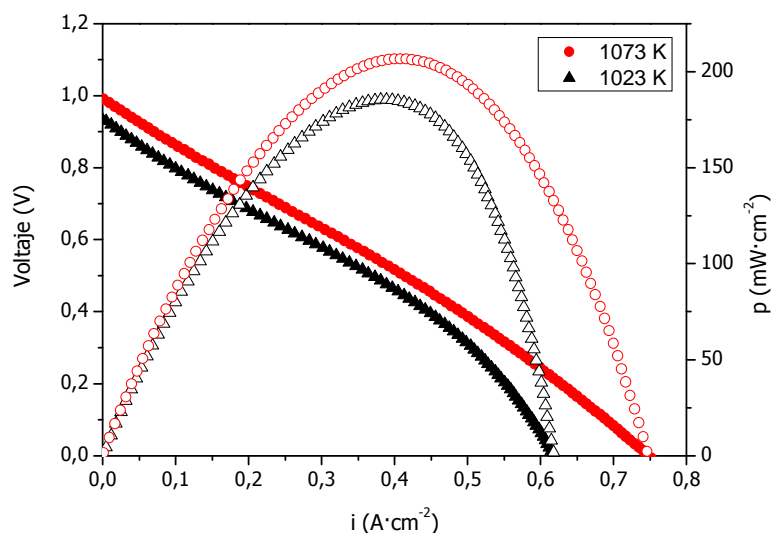


Figura 6.34. Voltaje (símbolos cerrados) y densidad de potencia (símbolos abiertos) en función de la densidad de corriente y la temperatura, con alimentación de 100% CH₄ para monocelda con ánodo basado en CuNi-C.

La figura 6.35 muestra los diagramas de Nyquist en función de la temperatura para la celda que emplea como ánodo CuNi-C/c, estando la corriente de entrada a la misma compuesta exclusivamente por metano seco.

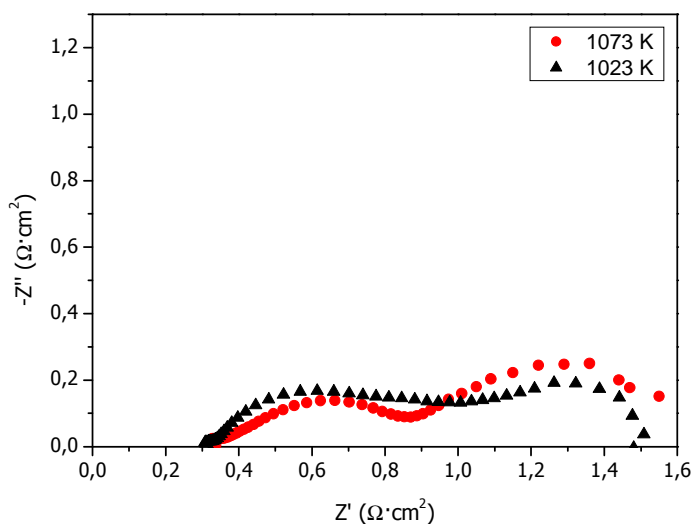


Figura 6.35. Espectro de impedancia en función de la temperatura, con alimentación de 100% CH₄ para monocelda con ánodo basado en CuNi-C.

Puede observarse que la diferencia más significativa se encuentra en un arco que aparece a frecuencias medias para el espectro tomado a 1023 K, que luego desaparece al aumentar la temperatura. Además, el arco a altas frecuencias parece experimentar cierto incremento en sus partes real e imaginaria. Por otra parte, la resistencia óhmica es idéntica para ambas temperaturas

A continuación, una vez comprobado que el sistema era estable al alimentar exclusivamente metano, se procedió a realizar un ensayo de demanda de carga para comprobar la durabilidad bajo condiciones de operación. La intensidad elegida para este ensayo es la necesaria para conseguir un 90% de la potencia máxima, es decir, ~100 mA y la temperatura de operación: 1073 K. El tiempo de duración del ensayo fue de 100 h, tiempo suficiente para evaluar la posible desactivación de la celda.

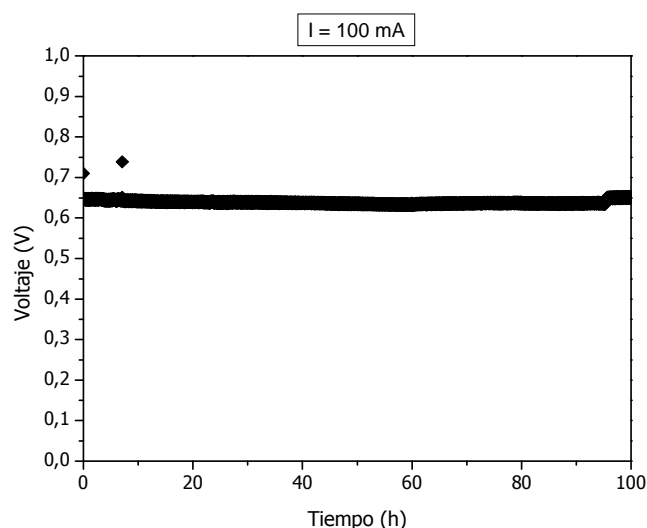


Figura 6.36. Ensayo de demanda de carga a 100 mA, 1073 K y alimentación de 100% CH₄ para monocelda con ánodo basado en CuNi-C.

Como puede verse en la figura 6.36 la celda mostró un comportamiento estable durante el transcurso del ensayo, no observándose el menor signo de desactivación. En este sentido, la figura 6.37 compara las curvas i-V obtenidas antes y después de la realización del ensayo de demanda de carga. Puede verse con claridad en la figura 6.37 cómo no existen apenas diferencias entre ambas curvas. Esto está de acuerdo con la estabilidad mostrada por el sistema durante todo el ensayo.

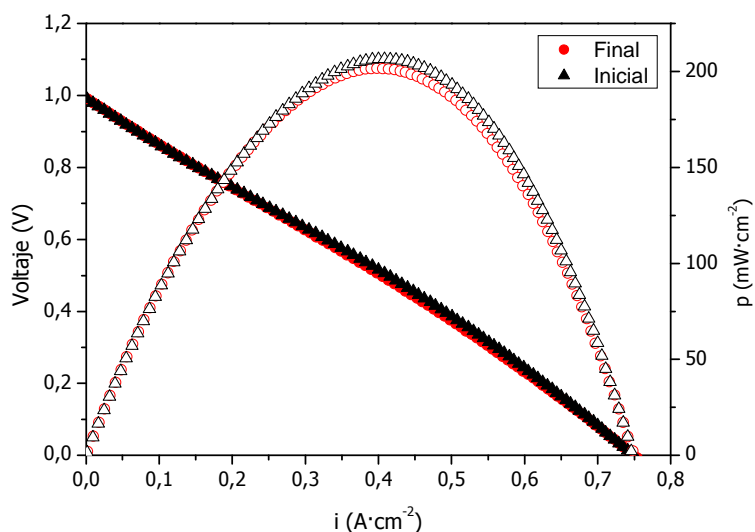


Figura 6.37. Voltaje (símbolos cerrados) y densidad de potencia (símbolos abiertos) en función de la densidad de corriente con alimentación de 100% CH_4 tras el ensayo de demanda de carga mostrado en la fig. 6.36 para monocelda con ánodo basado en CuNi-C.

De igual modo sucede al comparar los diagramas de Nyquist, como se observa en la figura 6.38. No se aprecian diferencias significativas entre ambos espectros, lo que confirma la ausencia de desactivación durante el ensayo en corriente de metano seco.

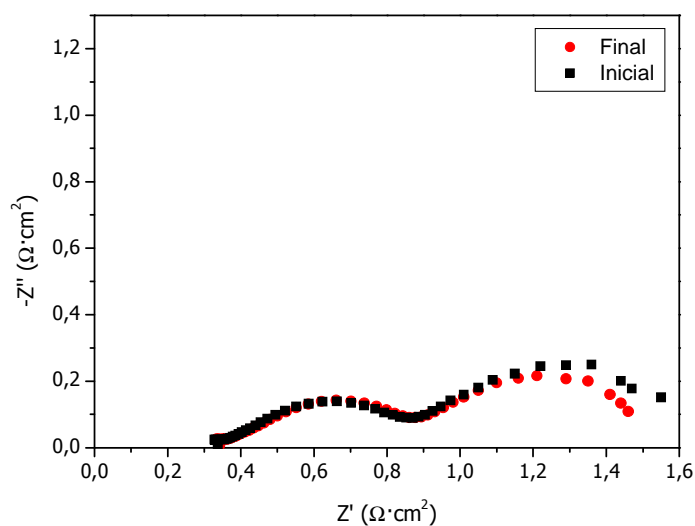


Figura 6.38. Espectro de impedancia tras el ensayo de demanda de carga mostrado en la fig. 6.36 para monocelda con ánodo basado en CuNi-C.

De la misma manera sucede al comparar los diagramas de Nyquist, como se observa en la figura 6.38. No se aprecian diferencias significativas entre ambos espectros, lo que confirma la ausencia de desactivación durante el ensayo en corriente de metano seco.

Seguidamente, se procedió a bajar la temperatura hasta 1023 K nuevamente. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se realizó una limpieza durante 1 h en corriente pura de H_2 con el objetivo de retirar, al menos en cierta medida, los residuos carbonosos depositados durante el tratamiento a 1073 K. Tras el tratamiento de reactivación, se pudo observar una disminución significativa en la actividad de la celda comparando estos resultados con los obtenidos previamente bajo las mismas condiciones de operación (véase fig. 6.34), como se muestra en la figura 6.39. Esta desactivación parcial puede deberse a la deposición de especies de coque y/o a modificaciones en la microestructura del ánodo, que incluyen la sinterización de las partículas metálicas, generadas al aumentar la temperatura a 1073 K, que perjudicará el funcionamiento de la celda. Cabe recordar aquí que este efecto ya se observó en los ensayos CH_4 -TPR realizados sobre las muestras calcinadas a diferentes temperaturas (secciones 5.6.2 y 6.2.2), presentando buena concordancia con lo aquí observado.

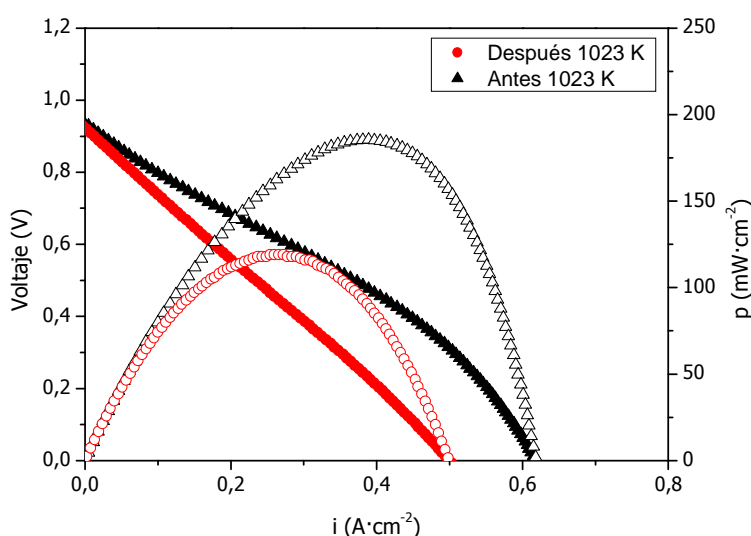


Figura 6.39. Voltaje (símbolos cerrados) y densidad de potencia (símbolos abiertos) en función de la densidad de corriente con alimentación de 100% CH_4 , antes y después de incrementar la T^a hasta 1023 K para monocelda con ánodo basado en CuNi-C.

En todo caso, en la figura 6.40 puede observarse la estabilidad mostrada por el *cermet* de CuNi-C/c durante el ensayo de demanda de carga a 1023 K. La intensidad aplicada vuelve a coincidir con la necesaria para demandar el 90% de la potencia máxima capaz de suministrar el sistema. El ensayo tuvo una duración de 50 h. Se observa, en este caso, cómo a medida que avanza el tiempo, el voltaje

obtenido parece presentar cierto incremento. Tras el ensayo se volvieron a realizar medidas i-V y de impedancia de la celda.

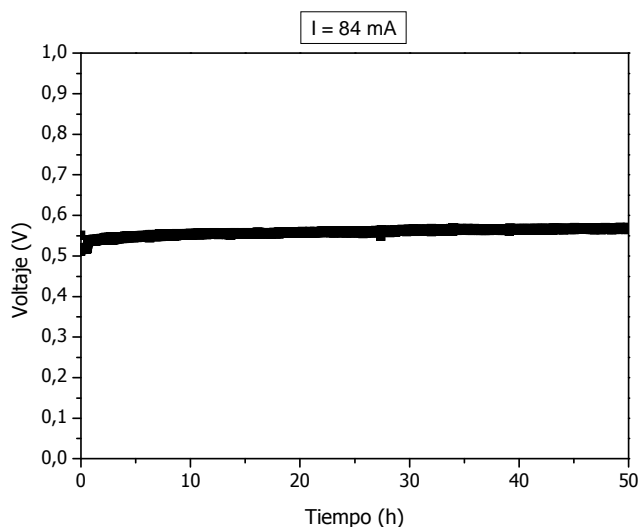


Figura 6.40. Ensayo de demanda de carga a 84 mA, 1023 K y alimentación de 100% CH_4 para monocelda con ánodo basado en CuNi-C.

Las figuras 6.41 y 6.42 muestran la comparación entre el estado previo y el posterior al ensayo de demanda de carga a 1023 K. En la figura 6.41 se pone de manifiesto la diferencia entre el voltaje inicial y final observado en la figura 6.40, quedando patente la mejora del funcionamiento de la pila durante el ensayo de demanda de carga.

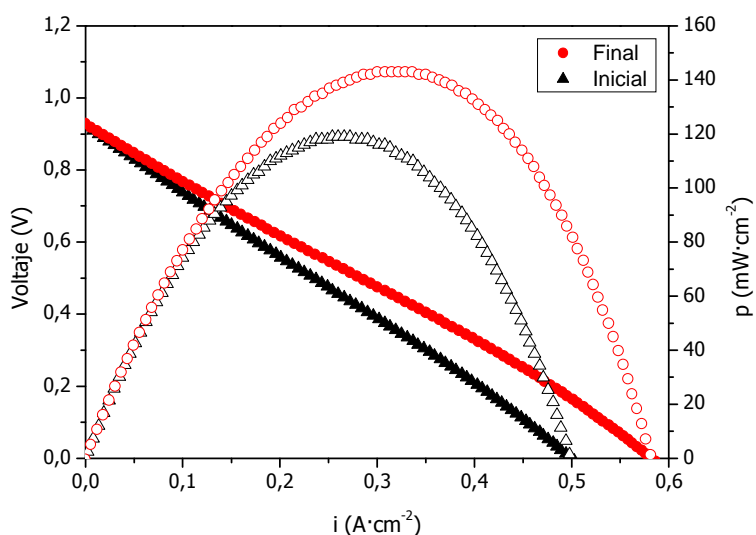


Figura 6.41. Voltaje (símbolos cerrados) y densidad de potencia (símbolos abiertos) en función de la densidad de corriente con alimentación de 100% CH_4 tras el ensayo de demanda de carga mostrado en la fig. 6.40 para monocelda con ánodo basado en CuNi-C.

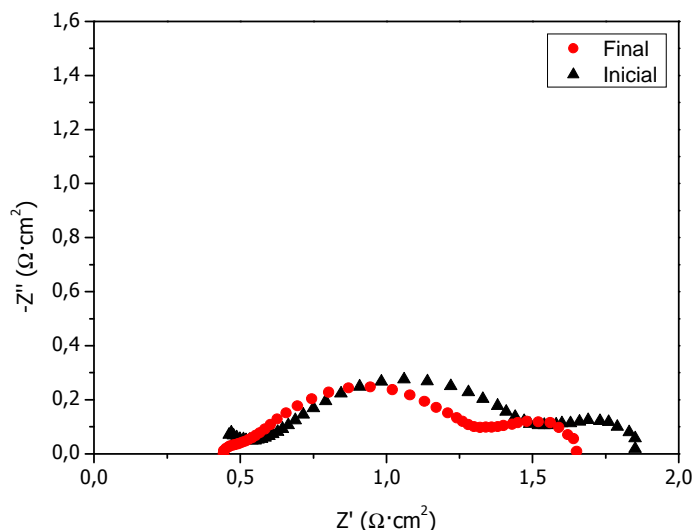


Figura 6.42. Espectro de impedancia tras el ensayo de demanda de carga mostrado en la fig. 6.40 para monocelda con ánodo basado en CuNi-C.

La tabla 6.13 muestra los valores para las pérdidas óhmicas y de los electrodos extraídos de la figura 6.42. Puede observarse cómo durante el transcurso del ensayo de demanda de carga se produce una mejoría en la resistencia óhmica y, a la vez, siguiendo el planteamiento mencionado en párrafos anteriores, cambios en la microestructura del ánodo, asociados a la mejora de la interconexión entre las zonas metálicas debido a la deposición de cierta cantidad de especies carbonosas, que provocan una disminución de la resistencia en este electrodo. En este caso, la reacción en la TPB no parece verse afectada durante la realización del ensayo.

Tabla 6.13. Pérdidas óhmica y por polarización de los electrodos ($\Omega\cdot\text{cm}^2$) obtenidas de la fig. 6.42.

| Temperatura (K) | R. óhmica | R. frecuencias altas | R. frecuencias bajas |
|-----------------|-----------|----------------------|----------------------|
| Inicial | 0,55 | 0,97 | 0,33 |
| Final | 0,44 | 0,88 | 0,33 |

6.4.1.2. Análisis SEM-EDX

La figura 6.43 muestra imágenes de microscopía SEM del cátodo, del perfil de la celda y del ánodo tras el ensayo de la monocelda. En éstas, mientras que en el cátodo parece apreciarse una excelente interconexión entre las partículas, el ánodo parece tener una estructura más granulosa y porosa. Esta microestructura observada para el ánodo presenta buena concordancia con el modelo planteado anteriormente que predecía la existencia de zonas metálicas aisladas, las cuales al conectarse

electrónicamente por acción de las especies carbonosas depositadas provocaban un incremento de la actividad.

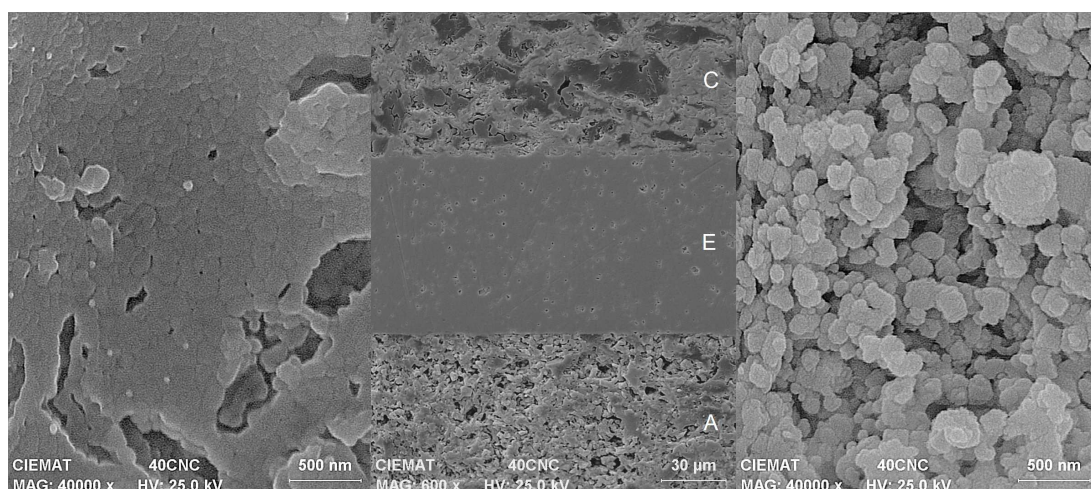


Figura 6.43. Imagen del cátodo (izquierda), de la celda (centro) y del ánodo (derecha) para monocelda basada en CuNi-C.

En el mapping realizado mediante SEM-EDX se aprecia cómo la impregnación de la microemulsión que contiene los precursores del *cermet* final permite obtener una buena distribución de los componentes en la capa porosa de YSZ.



Figura 6.44. Mapping de la monocelda en la zona electrolito-ánodo con ánodo basado en CuNi-C.

6.4.2. CuNi-CT/c

6.4.2.1. Funcionamiento de la celda

A continuación, se observa el comportamiento mostrado por el *cermet* CuNi-CT/c en los ensayos en monocelda. La figura 6.45 muestra el funcionamiento de la celda en función de la temperatura cuando se emplea H_2 puro en la corriente de entrada.

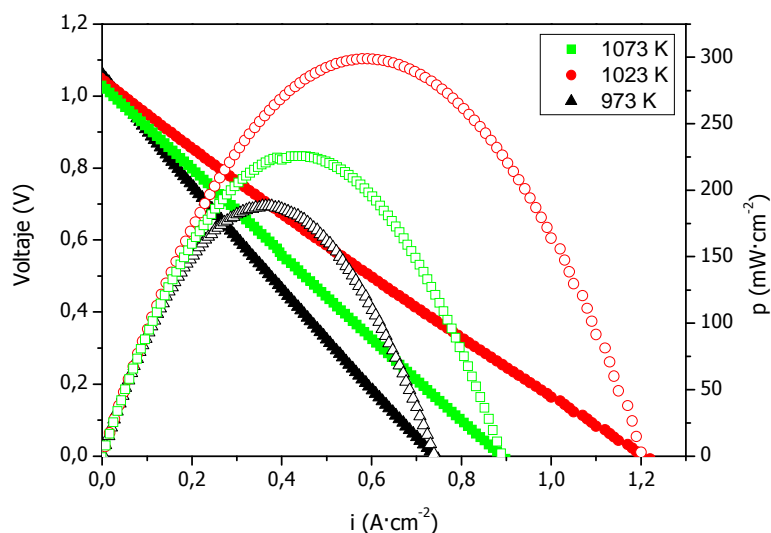


Figura 6.45. Voltaje (símbolos cerrados) y densidad de potencia (símbolos abiertos) en función de la densidad de corriente y la temperatura, con alimentación de 100% H_2 para monocelda con ánodo basado en CuNi-CT.

En primer lugar, se aprecia como el OCV se aproxima al predicho por la ecuación de Nernst para cada una de las temperaturas. Seguidamente, se observa una diferencia muy significativa entre la actividad mostrada por el sistema a 1023 K y 1073 K, siendo muy superior la potencia suministrada por la celda en el primero de los casos. Esto está indicando que el barrido de la composición realizado a 1023 K (i.e., aumentando la concentración de metano alimentada a la celda), afecta de modo diferente a como lo hacía con el CuNi-C/c, para el cual se apreciaba una mejora relevante del funcionamiento tras los sucesivos barridos. Este mismo efecto puede observarse en el diagrama de Nyquist que se muestra a continuación en la figura 6.46. En ésta, puede verse cómo la menor resistencia óhmica y de polarización de los electrodos se obtiene en ambos casos cuando se opera a 1023 K. En este caso, hay que destacar, además, dos fenómenos adicionales que se observan en el espectro de impedancias: la desaparición del primer arco a altas frecuencias que se observaba para el *cermet* de CuNi-C/c y la menor diferencia entre los valores de resistencia óhmica obtenidos y los calculados experimentalmente para electrolitos de YSZ de

100 μm : 0,5-0,2 entre 973 K y 1073 K. Esto indica una mejora de la conductividad de la celda, debido probablemente a la mejora de las propiedades de transporte de carga entre el electrolito y el electrodo. Siguiendo el modelo planteado anteriormente (véase fig. 6.32), este ánodo parecería presentar una menor concentración de zonas metálicas aisladas, lo que reduce todas las resistencias [21] como puede apreciarse en la tabla 6.14.

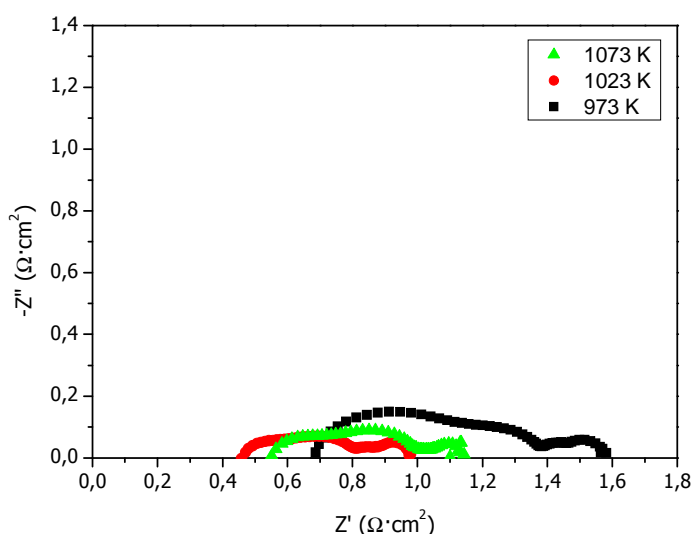


Figura 6.46. Espectro de impedancia en función de la temperatura, con alimentación de 100% H_2 para monocelda con ánodo basado en CuNi-CT.

Tabla 6.14. Pérdidas óhmica y por polarización de los electrodos ($\Omega\cdot\text{cm}^2$) obtenidas de la fig. 6.46.

| Temperatura (K) | R. óhmica | R. frecuencias altas | R. frecuencias bajas |
|-----------------|-----------|----------------------|----------------------|
| 973 | 0,69 | 0,69 | 0,18 |
| 1023 | 0,46 | 0,35 | 0,16 |
| 1073 | 0,55 | 0,47 | 0,12 |

En la figura 6.47 se muestra la evolución de la resistencia mostrada por el sistema al variar la composición de la corriente de entrada a 973 K. A esta temperatura el comportamiento es similar al anteriormente observado para el *cermet* CuNi-C/c, al ir aumentando la concentración de metano en la alimentación se incrementan las pérdidas por polarización de los electrodos (véase tabla 6.15). En este caso, la resistencia óhmica, en vez de disminuir, aumenta levemente. Del mismo modo que sucedió para el sistema anterior, al alimentar a la celda metano puro a 973 K el voltaje comenzó a caer, por lo que se volvió a aumentar la proporción de H_2 en la corriente de entrada hasta alcanzar una composición el 75%

de CH₄. Una vez hecho esto, al medir la impedancia del sistema se observó, al igual que había sucedido anteriormente, que la resistencia de los electrodos había disminuido respecto del estado inicial, comprobándose de nuevo el efecto beneficioso de la deposición de especies carbonosas en el ánodo.

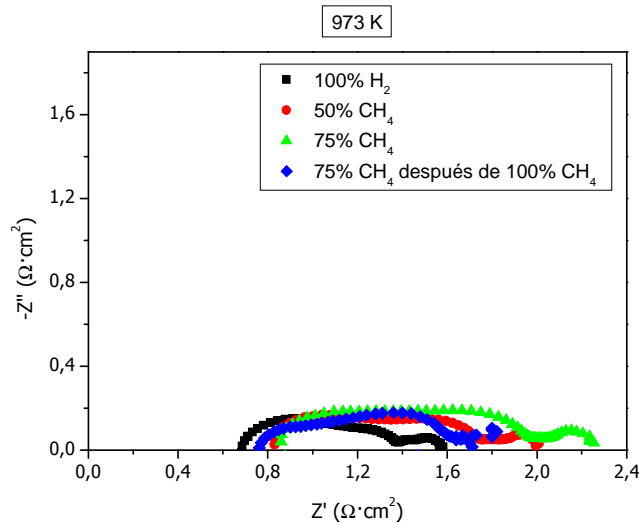


Figura 6.47. Espectro de impedancia a 973 K en función de la composición de la alimentación para monocelda con ánodo basado en CuNi-CT.

Tabla 6.15. Pérdidas óhmica y por polarización de los electrodos (Ω·cm²) obtenidas de la fig. 6.47.

| Temperatura (K) | R. óhmica | R. frecuencias altas | R. frecuencias bajas |
|-------------------------|-----------|----------------------|----------------------|
| 100% H ₂ | 0,68 | 0,70 | 0,18 |
| 50% CH ₄ | 0,83 | 0,93 | 0,25 |
| 75% CH ₄ | 0,86 | 1,11 | 0,26 |
| 75% CH ₄ (2) | 0,76 | 0,86 | - |

(2) Espectro de impedancia tomado tras alimentar 100% CH₄ durante un tiempo corto y luego se introduce 75% CH₄.

En la figura 6.48 puede observarse el funcionamiento mostrado por la celda de combustible en función de la composición de la corriente de entrada cuando la temperatura de operación es de 1073 K. Esta figura pone de manifiesto el efecto negativo sobre el funcionamiento que tiene la introducción de metano para este sistema, provocando una disminución de aproximadamente el 70% en la potencia máxima suministrada por la celda a la que se alimenta H₂ puro.

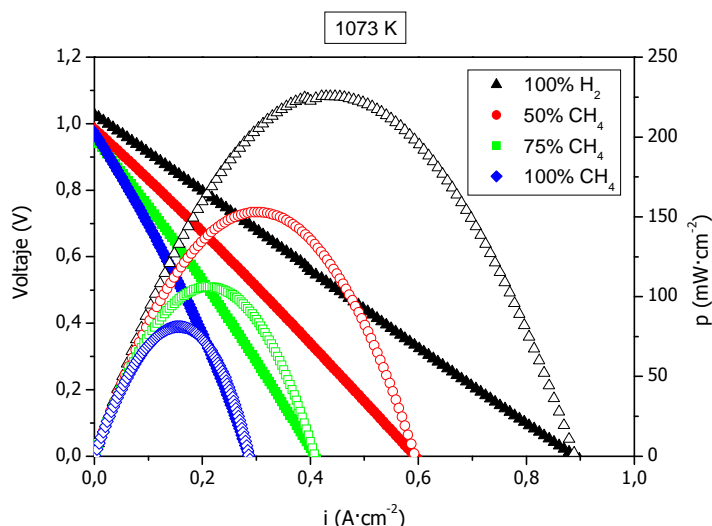


Figura 6.48. Voltaje (símbolos cerrados) y densidad de potencia (símbolos abiertos) en función de la densidad de corriente y la composición de la alimentación a 1073 K para monocelda con ánodo basado en CuNi-CT.

En el diagrama de Nyquist que se muestra a continuación (figura 6.49), puede apreciarse cómo se producen cambios significativos al incrementar la concentración de metano en la corriente de entrada.

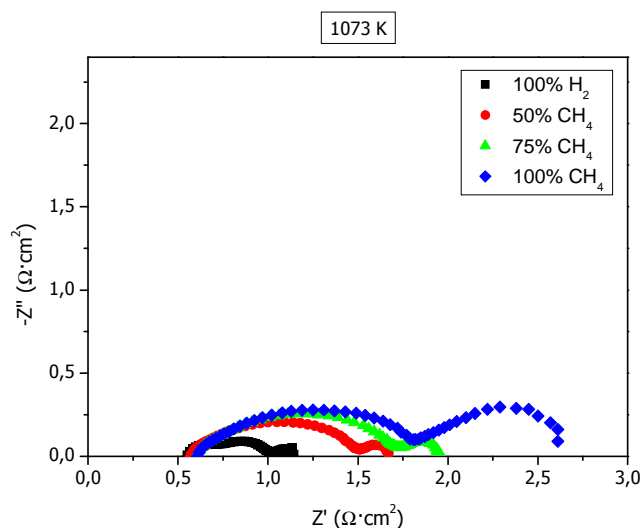


Figura 6.49. Espectro de impedancia a 1073 K en función de la composición de la alimentación para monocelda con ánodo basado en CuNi-CT.

Hay que destacar que, en este caso particular, la resistencia óhmica sufre alteraciones aunque de importancia leve, como bien se aprecia en la tabla 6.16. Sin embargo, las pérdidas por polarización de los electrodos experimentan un aumento ciertamente relevante. Siguiendo el planteamiento realizado en la sección anterior, puede asumirse que al ser el electrolito y el cátodo el mismo en todas las medidas, las modificaciones observadas en el comportamiento de la celda estarán

exclusivamente relacionadas con cambios experimentados por el ánodo. Así, puede observarse que el aumento de la concentración de metano en la alimentación, sin alcanzar el 100%, no parece afectar de forma importante a la reacción electroquímica en la TPB, sino que más bien ejerce cierta influencia negativa sobre la microestructura del ánodo y/o interfase ánodo-electrolito. A su vez, la introducción de una corriente pura de metano seco provoca también un aumento muy significativo de la resistencia, asociado éste a la reacción electroquímica en la TPB. Este incremento de la resistencia puede ser debido a que la deposición de carbono cuando la concentración de CH_4 es del 100% es más importante para este catalizador, lo que provoca la desactivación de éste, al menos parcialmente. Este hecho presenta buena concordancia con los resultados obtenidos en los ensayos CH_4 -TPR (sección 5.7.2), en los cuales se ha observado que el dopaje del catalizador con los elementos lantánidos favorecía en gran medida la cantidad de residuos carbonosos generada.

Tabla 6.16. Pérdidas óhmica y por polarización de los electrodos ($\Omega\cdot\text{cm}^2$) obtenidas de la fig. 6.49.

| Temperatura (K) | R. óhmica | R. frecuencias altas | R. frecuencias bajas |
|--------------------|-----------|----------------------|----------------------|
| 100% H_2 | 0,55 | 0,47 | 0,12 |
| 50% CH_4 | 0,57 | 0,94 | 0,16 |
| 75% CH_4 | 0,60 | 1,13 | 0,22 |
| 100% CH_4 | 0,61 | 1,21 | 0,80 |

Tras el barrido en composición a 1073 K se realizó un ensayo corto (5 h) de demanda de carga, en este caso, aplicando una intensidad de 70 mA, que es la necesaria para que la celda trabaje al 100% de la potencia máxima (figura 6.50).

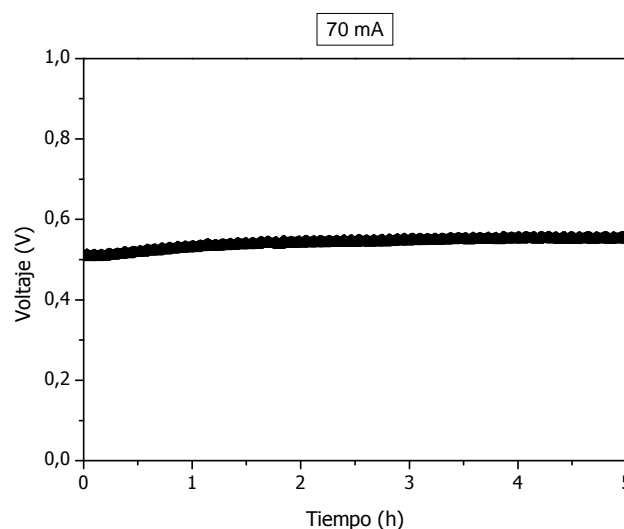


Figura 6.50. Ensayo de demanda de carga a 70 mA, 1073 K y alimentación de 100% CH_4 para monocelda con ánodo basado en CuNi-CT.

Aun cuando la duración del ensayo ha sido corta, el sistema mostró buena estabilidad frente a la corriente de metano seco. De hecho, se observa una trayectoria ligeramente ascendente que hace pensar que el ensayo de demanda está produciendo una relativa mejora de la actividad del sistema, del mismo modo que se había observado para el *cermet* de CuNi-C/c.

La figura 6.51 muestra la comparación entre los estados previo y posterior al ensayo de demanda de carga. En ésta se observa con claridad la leve mejora en el funcionamiento de la celda comentada en el párrafo anterior. Sin embargo, observando los espectros de impedancias, representados en la figura 6.52, pueden apreciarse dos efectos contrapuestos: por un lado, hay una ligera disminución de la resistencia óhmica y de las pérdidas atribuibles al arco que aparece a altas frecuencias (véase tabla 6.15) entre el estado final y el inicial; y por otro, el semicírculo a frecuencias bajas experimenta un aumento relativamente importante tanto en la parte real como en la imaginaria.

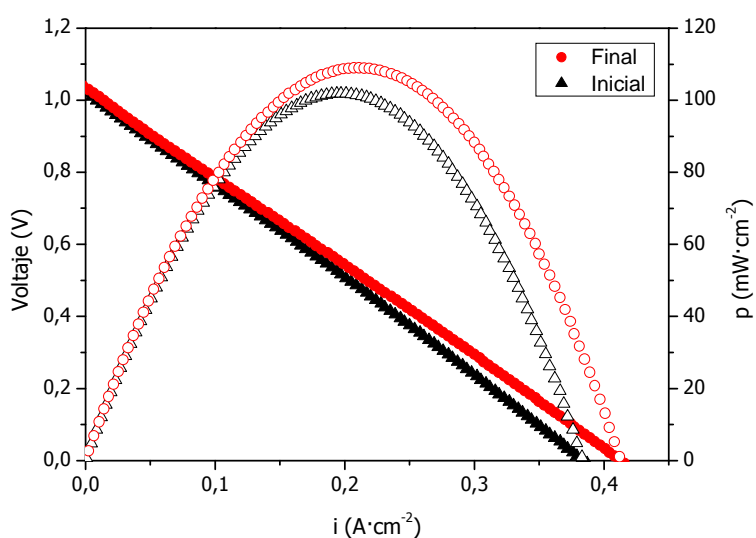


Figura 6.51. Voltaje (símbolos cerrados) y densidad de potencia (símbolos abiertos) en función de la densidad de corriente con alimentación de 100% CH₄ tras el ensayo de demanda de carga mostrado en la fig. 6.50 para monocelda con ánodo basado en CuNi-CT.

Por tanto, la mejora del comportamiento de la celda parece estar relacionada con la mejora de las propiedades microestructurales en la zona anódica. Mientras que las pérdidas asociadas a la reacción electroquímica en la TPB parecen presentar una relevancia menor, al menos en este caso.

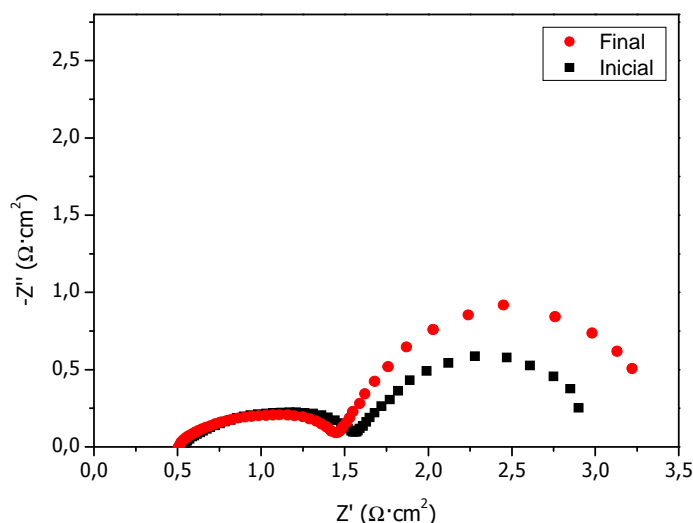


Figura 6.52. Espectro de impedancia tras el ensayo de demanda de carga mostrado en la fig. 6.50 para monocelda con ánodo basado en CuNi-CT.

En la tabla 6.17 se muestran los fenómenos arriba mencionados.

Tabla 6.17. Pérdidas óhmica y de polarización de los electrodos ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) obtenidas de la fig. 6.50.

| Temperatura (K) | R. óhmica | R. frecuencias altas | R. frecuencias bajas |
|-----------------|-----------|----------------------|----------------------|
| Inicial | 0,54 | 1,02 | 1,40 |
| Final | 0,50 | 0,95 | 1,80 |

Seguidamente, se tratará de relacionar el funcionamiento de la celda que emplea este material anódico con el anteriormente observado para el CuNi-C/c. La comparación directa entre la actividad de los dos *cermets* analizados presenta ciertos inconvenientes, debido principalmente a la diferente resistencia óhmica que presentan los sistemas en las mismas condiciones de temperatura y composición de la corriente de entrada. Por esta razón, la comparación entre el funcionamiento en monocelda de estos sistemas se realizará en la situación en la cual las resistencias óhmicas sean más parecidas, para minimizar, al menos en parte, el efecto que dicho parámetro pudiera tener sobre el comportamiento de la celda. En la figura 6.53 puede observarse la similitud entre los diagramas de Nyquist de ambos sistemas tanto en la resistencia óhmica, como en lo que se refiere a las pérdidas por polarización de los electrodos.

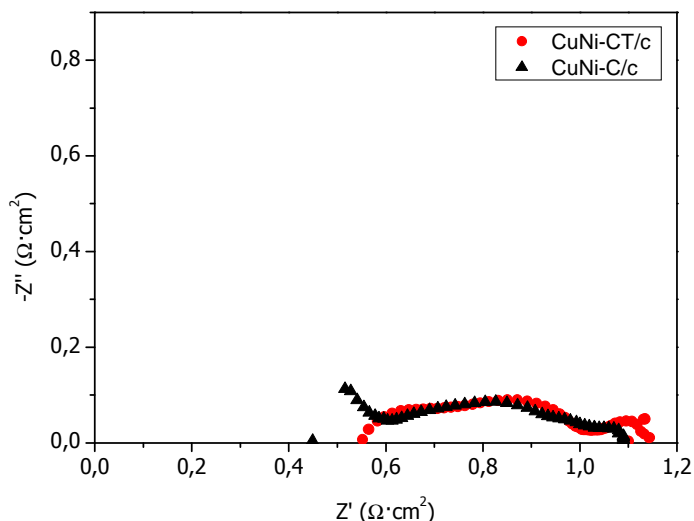


Figura 6.53. Espectro de impedancia a 1073 K, con alimentación de 100% H₂ en función del ánodo empleado en la monocelda.

Cuando se ha empleado como alimentación al sistema una corriente de hidrógeno puro y la temperatura de operación era de 1073 K la celda que contenía el *cermet* de CuNi-CT/c ha mostrado un funcionamiento significativamente superior al del *cermet* sin elemento dopante, como bien puede apreciarse en la figura 6.54.

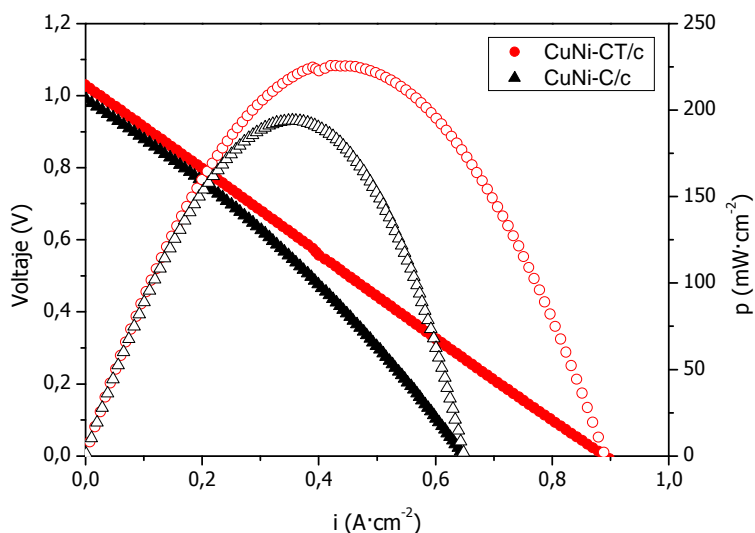


Figura 6.54. Voltaje (símbolos cerrados) y densidad de potencia (símbolos abiertos) para los *cermet*s indicados en función de la densidad de corriente, a 1073 K y con alimentación de 100% H₂ en función del ánodo empleado en la monocelda.

Sin embargo, esta misma comparación cuando la corriente de entrada al sistema es de 100% metano y la temperatura 1073 K, ha arrojado un resultado de signo contrario. Las curvas i-V de la figura 6.55 revelan el efecto negativo que tiene la deposición de especies carbonosas para el *cermet* de CuNi-CT/c, al contrario de lo

que sucedía para el sistema CuNi-C/c cuyo comportamiento mejoraba con la presencia de estos depósitos.

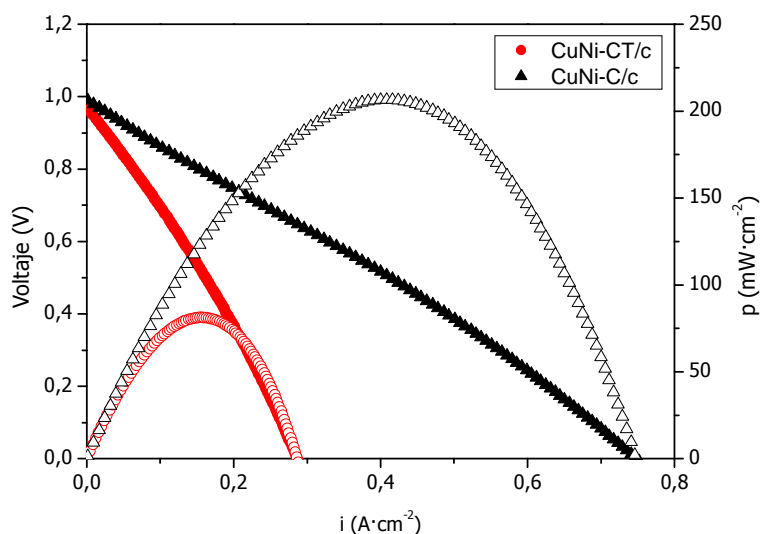


Figura 6.55. Voltaje (símbolos cerrados) y densidad de potencia (símbolos abiertos) en función de la densidad de corriente en flujo de 100% CH_4 y 1073 K en función del ánodo empleado en la monocelda.

En la figura 6.56 se observan las diferentes resistencias óhmicas y las pérdidas por sobrepotencial en los electrodos para los dos *cermets* estudiados, cuyos valores aparecen en la tabla 6.18. Una vez más se observa como los efectos de la deposición de coque tienen una mayor repercusión sobre la microestructura del electrodo (arco a bajas frecuencias) que sobre la reacción electroquímica de la TPB.

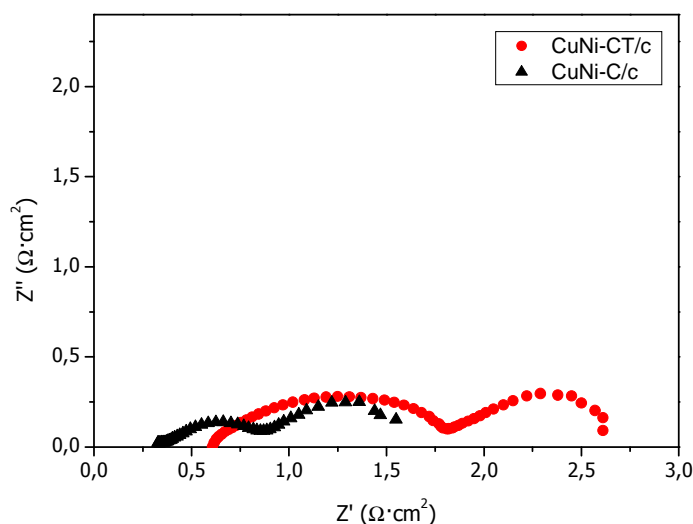


Figura 6.56. Espectro de impedancia a 1073 K, con alimentación de 100% CH_4 en función del ánodo empleado en la monocelda.

Tabla 6.18. Pérdidas óhmica y de polarización de los electrodos ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) obtenidas de la fig. 6.56.

| Temperatura (K) | R. óhmica | R. frecuencias altas | R. frecuencias bajas |
|-----------------|-----------|----------------------|----------------------|
| CuNi-C/c | 0,34 | 0,53 | 0,73 |
| CuNi-CT/c | 0,61 | 1,20 | 0,79 |

6.4.2.2. Análisis SEM-EDX

En la figura 6.57 se muestran 3 micrografías SEM donde se aprecian ciertos detalles de la microestructura de cada una las partes constituyentes de la celda y de la misma.

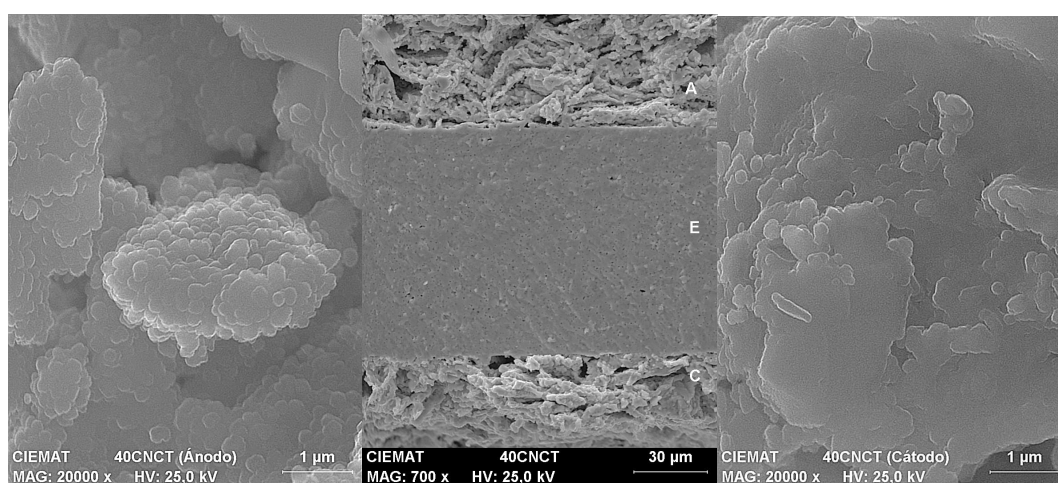


Figura 6.57. Imagen del ánodo (izquierda), de la celda (centro) y del cátodo (derecha) para monocelda con ánodo basado en CuNi-CT.

Se aprecian en la zona anódica partículas de tamaño regular con una morfología pseudoesférica. Aunque no se dispone de una micrografía con la misma resolución que la observada para el *cermet* de CuNi-C/c, parece que la microestructura de éste ánodo presenta una porosidad interparticular inferior a la observada para el primero.

El mapping realizado de la zona electrolito-ánodo pone de manifiesto nuevamente la buena distribución conseguida mediante la impregnación de las microemulsiones en la matriz porosa de YSZ.



Figura 6.58. Mapping de la monocelda en la zona electrolito-ánodo con ánodo basado en CuNi-CT.

6.5. Conclusiones parciales

A partir de los resultados obtenidos en la caracterización y en los diferentes ensayos de actividad tanto los realizados con metano empleando radiación sincrotrón, como los de intercambio isotópico de oxígeno a temperatura programada, así como en los ensayos en monocelda, y de la discusión de los mismos, se han extraído las siguientes conclusiones:

La caracterización mediante XRD, espectroscopía Raman y área BET ha puesto de manifiesto que la calcinación de los catalizadores a menor temperatura (973 K) permite obtener, como era de esperar, materiales con una mayor área superficial con cristales de tamaño medio inferior, debido a que los procesos de sinterización no estarán tan favorecidos a esta temperatura. De acuerdo también a esta caracterización, las fases constituyentes de éstos parecen estar segregadas en los materiales, de igual modo a como se observaba para los *cermets* calcinados a mayores temperaturas en el Capítulo 5.

Los ensayos de actividad *in situ* con metano llevados a cabo en el ESRF empleando radiación sincrotrón para los catalizadores seleccionados y calcinados a 973 K, han vuelto a poner de manifiesto la menor capacidad oxidativa del sistema de CuFe, no llegando apenas a reducirse bajo las condiciones de operación empleadas. Este hecho se ha comprobado repitiendo el experimento CH₄-TPR en el equipo que ha sido utilizado para la realización de los ensayos CH₄-TPR mostrados para los *cermets* en el Capítulo 5. Por su parte, los *cermets* de CuNi han mostrado una capacidad catalítica superior a la observada para los catalizadores tratados a mayor temperatura, fruto probablemente de la mayor facilidad para la activación del metano en su superficie. Así mismo, se ha observado una mayor selectividad hacia la deposición de residuos carbonosos, siendo éstos de tipo filamentosos como ha podido observarse por microscopía SEM. No obstante, tras el análisis de los depósitos mediante espectroscopía Raman se puede concluir que éstos parecen mostrar una menor cristalinidad que los generados durante la operación a mayores temperaturas.

Al mismo tiempo, tanto el análisis realizado mediante EXAFS como el llevado a cabo empleando XRD apuntan, nuevamente, a la generación de una aleación entre el Cu y el Ni en los sistemas estudiados bajo condiciones de reacción, aún cuando la temperatura empleada para el tratamiento previo y la reacción es menor.

Los ensayos TPIE han mostrado los mecanismos predominantes de intercambio de iones oxígeno para los diferentes sistemas estudiados: óxidos cerámicos de referencia y *cermets* bimetálicos calcinados a 973 K. Ha podido observarse, además, un efecto asociativo entre la fase metálica de CuNi y los óxidos de cerio dopados con Gd o Tb, que mejora las propiedades para la transferencia aniónica en la red respecto al *cermet* sin dopar. Por el contrario, para los *cermets* de CuFe la presencia de estos elementos promotores parece resultar perjudicial.

Los ensayos de funcionamiento de la pila en monocelda para los dos *cermets* seleccionados del sistema CuNi han permitido observar, desde un punto de vista práctico, el comportamiento de los catalizadores en condiciones de operación “reales”. Ha podido verse como el *cermet* dopado con Tb presentaba una mejor actividad cuando la corriente de entrada a la celda era H₂, probablemente debido a una microestructura en la cual existe una mejor interconexión entre las partículas del *cermet*, lo que favorece la conductividad del sistema. Sin embargo, cuando la alimentación al sistema era metano seco ha sido el *cermet* CuNi-C/c, sin elementos dopantes, el que ha permitido obtener un mejor funcionamiento de la celda. Es probable que la misma microestructura del CuNi-CT/c, mencionada anteriormente, en la cual parece observarse una menor porosidad, junto con las propiedades catalíticas que favorecen una mayor selectividad hacia la deposición de residuos carbonosos, sean las causantes de este comportamiento, provocando la desactivación de los centros activos. Por su parte, la microestructura observada para el CuNi-C/c, con una mayor porosidad, y la menor capacidad de generación de especies carbonosas parece favorecer la deposición moderada de residuos, gracias a los cuales se consigue aumentar la conductividad electrónica del sistema sin desactivar los centros activos. Por último, destacar que ambas muestras mantuvieron su funcionamiento durante los ensayos de demanda de carga empleando metano seco, especialmente el sistema de CuNi-C/c, cuya celda se mantuvo en funcionamiento durante 100 h sin observar signos de desactivación.

6.6. Bibliografía

- [1] J.E. Spanier, R.D. Robinson, F. Ahang, S.W. Chan, I.P. Herman, *Phys. Rev. B*, 64 (2001) 245407.
- [2] R. Di Monte, J. Kaspar, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 633.
- [3] M. Yashima, N. Ishizawa, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (1992) 1541.
- [4] M. Yashima, N. Ishizawa, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (1992) 1550.
- [5] A. Martínez-Arias, A.B. Hungría, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, J.C. Conesa, G.C. Mather, G. Munuera, *J. Power Sources*, 151 (2005) 43.
- [6] D. Bersani, P.P. Lottici, A. Montenero, *J. Raman Spectrosc.*, 30 (1999) 355.
- [7] A. Martínez-Arias, D. Gamarra, M. Fernández-García, A. Hornés, C. Belver, *Top. Catal.*, 52 (2009) 1425.
- [8] L. de Rogatis, T. Montini, A. Cognigni, L. Olivi, P. Fornasiero, *Catal. Today*, 145 (2009) 176.
- [9] G. Kaindl, G. Schmiester, E.V. Sampathkumaran, P. Wachter, *Phys. Rev. B*, 38 (1988) 10174.
- [10] J. Zhang, Z. Wu, T. Liu, T. Hu, Z. Wu, X. Ju, *J. Synchrotron Rad.*, 8 (2001) 531.
- [11] X. Wang, J.A. Rodríguez, J.C. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 19595.
- [12] X. Wang, J.A. Rodríguez, J.C. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 428.
- [13] P. Bera, K.R. Priolkar, P.R. Sarode, M.S. Hegde, S. Emura, R. Kumashiro, N.P. Lalla, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3591.
- [14] R.P. Vidano, D.B. Fischbachl, *Solid State Commun.*, 39 (1981) 341.
- [15] D. Martin, D. Duprez, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 9429.
- [16] A.B. Hungría, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, A. Guerrero-Ruiz, J.J. Calvino, J.C. Conesa, J. Soria, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 4309.
- [17] A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, London (2002)].
- [18] S. McIntosh, R.J. Gorte, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4845.

- [19] P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester, *Handbook of Solid State Ionics Electrochemistry*, CRC Press, Boca Raton, (1997).
- [20] H. He, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *J. Power Sources*, 144 (2005) 135.
- [21] H. Kim, C. Lu, W.L. Worrell, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A247.

Capítulo 7.

Conclusiones finales

Esta Tesis Doctoral presenta un análisis en profundidad sobre la influencia de la naturaleza de la fase metálica (Ni, Fe, CuNi o CuFe) y la composición de la fase cerámica (CeO₂ o CeO₂ dopado con Gd o Tb) en las propiedades estructurales y el comportamiento de los catalizadores preparados para la oxidación directa de metano. En un primer término, la investigación llevada a cabo ha tratado de establecer relaciones entre la actividad catalítica y/o redox, y las características composicionales, estructurales y texturales de los catalizadores con el fin de identificar los parámetros más relevantes y su influencia en la actividad, selectividad y estabilidad de los mismos. Además, a través de los diferentes ensayos realizados en condiciones *in situ* (XANES), así como, empleando moléculas isotópicamente marcadas (TPIE), ha sido posible conocer el diferente comportamiento de los sistemas en condiciones de reacción a nivel local y determinar los mecanismos que rigen la transferencia de iones oxígeno en los catalizadores. Para finalizar, se ha realizado una prueba de concepto basada en ensayos en monocelda, que ha permitido evaluar la adecuación de los *cermets* preparados con el objetivo final propuesto.

A continuación, se exponen las principales conclusiones que pueden extraerse de este trabajo:

Materiales de referencia: La incorporación de los elementos lantánidos como dopantes al CeO₂ modifica de modo significativo las propiedades texturales de éste, estabilizando el área superficial y disminuyendo el tamaño de cristal. La incorporación de Gd o Tb a la estructura del óxido de cerio produce un incremento de los defectos extrínsecos, a través de la generación de vacantes aniónicas, creando nuevos centros para la activación de metano. Debido a esto, los óxidos de cerio dopados han exhibido una mayor actividad catalítica, mejorando la capacidad oxidativa de metano frente al óxido de cerio. Aun con todo, la actividad mostrada por estos sistemas ha sido relativamente baja.

La síntesis de los óxidos metálicos de referencia empleando el método de las microemulsiones inversas ha permitido obtener óxidos mixtos de las especies metálicas presentes en los dos sistemas estudiados. Si bien, en ambos casos parte del óxido de cobre ha aparecido segregado. En cualquier caso, la actividad mostrada por los óxidos metálicos de referencia ha sido relativamente baja, aunque superior a la observada para los óxidos de cerio (o dopados) de referencia, debido fundamentalmente a la capacidad de Ni y Fe para la rotura del enlace C-H del metano. Ha podido observarse, también, cómo la distinta naturaleza de las especies constituyentes de los óxidos afecta a la ruta de oxidación del metano seguida por cada uno de los sistemas.

Para todos los materiales de referencia, óxidos cerámicos y metálicos, se ha apreciado y caracterizado la deposición de especies carbonosas, estando ésta relacionada directamente con la conversión de metano mostrada por cada uno de los materiales.

Cermets monometálicos: Se ha empleado con éxito el método de las microemulsiones inversas para preparar *cermets* monometálicos de Ni o Fe combinados con óxido de cerio u óxido de cerio modificado con Gd o Tb. La caracterización muestra que el tratamiento térmico aplicado favorece la obtención de muestras con una cristalinidad muy elevada y que, además, durante el mismo tiene lugar la segregación de las fases constituyentes: cerámica y metálica.

Estos sistemas han exhibido una actividad catalítica ciertamente superior a la observada para los materiales de referencia, debido principalmente a un efecto asociativo entre las especies metálicas capaces de activar la molécula de metano tanto en estado oxidado como reducido, y la fase cerámica que, además de aportar propiedades catalíticas, incrementa la disponibilidad y facilita el acceso al oxígeno mejorando la gasificación de las especies carbonosas depositadas causantes de la desactivación de los catalizadores. Durante los ensayos CH₄-TPR se ha puesto de manifiesto cómo la diferente naturaleza de las entidades presentes en los *cermets* ejerce una fuerte influencia en el comportamiento de éstos frente a la corriente de metano. De este modo, los catalizadores cuya fase metálica está compuesta por Ni presentan una menor energía de activación y una mayor facilidad para su reducción. En cambio, los *cermets* con Fe necesitan un mayor aporte energético para reaccionar. No obstante, hay que resaltar que la mayor capacidad de oxidación del metano provoca que sean estos *cermets* los más proclives a la desactivación,

favorecida cuando se produce el agotamiento del oxígeno activo empleado en la gasificación de los residuos carbonosos formados. Por otra parte, ha quedado patente que la adición de los elementos dopantes (Gd o Tb) mejora la capacidad de activación de metano, mediante la creación de vacantes aniónicas que favorecen los procesos de transferencia iónica del *bulk* a la superficie de los materiales.

La generación de depósitos de carbono durante la reacción con metano está directamente relacionada con la actividad catalítica/redox exhibida por los *cermets*. La presencia de Gd o Tb en los catalizadores ha favorecido el aumento de la conversión de metano y, a su vez, el desplazamiento de la selectividad hacia la formación de depósitos carbonosos. La unión de estos dos factores indica una mejora de la estabilidad en los *cermets* dopados.

Cermets bimetálicos: La adición de Cu a los *cermets* para conformar los sistemas bimetálicos favorece, en mayor medida, la aparición de procesos de sinterización, que provocan una reducción drástica del área superficial de las muestras. En ambas series de catalizadores, CuNi o CuFe, la fase metálica, segregada de la cerámica en todas las ocasiones, está formada por un óxido mixto de Cu y Ni o Cu y Fe, rico en el segundo metal, y una proporción de partículas de óxido de cobre. En este caso, los efectos beneficiosos debidos a la presencia de Gd o Tb parecen afectar únicamente a la fase cerámica, presentando los cristales de esta fase un tamaño medio menor en los *cermets* dopados.

Los *cermets* bimetálicos han mostrado una actividad catalítica/redox y una estabilidad menor respecto de la observada para los sistemas monometálicos, debido a que la presencia de Cu afecta negativamente a la activación del metano y a los procesos de transferencia aniónica, relevantes en la gasificación de los depósitos carbonosos. La actividad catalítica de ambos sistemas ha sido semejante, alcanzándose valores similares de conversión total de metano. Sin embargo, la actividad redox de los *cermets* de CuNi ha sido superior.

Al igual que ocurría para los *cermets* monometálicos, la cantidad de residuos carbonosos depositados depende directamente de la actividad mostrada por el sistema para conversión de metano. La naturaleza de ambas fases, metálica y cerámica, desempeña un papel importante tanto en la cantidad de residuos generada como en la naturaleza de éstos, siendo los *cermets* con Ni y fase cerámica dopada los que presentan una mayor producción y cristalinidad en las especies carbonosas depositadas. La obtención de un nivel de actividad catalítica ligeramente

superior para los sistemas de CuNi, aun habiendo generado más depósitos carbonosos indica una menor estabilidad de los catalizadores de CuFe y posiblemente la existencia de mecanismos de desactivación diferentes para ambas series.

La caracterización de los catalizadores usados ha mostrado la formación de una aleación metálica entre el Cu y el Ni. Sin embargo, en los *cermets* de CuFe ambos metales aparecen separados. La generación la citada aleación ejerce un efecto beneficioso frente a la sinterización de las partículas, apareciendo cristales de menor tamaño medio en presencia de dicha aleación. En cambio, el tamaño medio de los cristales de Cu y Fe es ciertamente superior. Además, ha podido confirmarse mediante XPS el efecto beneficioso que parece ejercer la formación de dicha aleación frente a la segregación superficial, apareciendo la superficie de los catalizadores de Cu y Fe enriquecida en Cu, debido a su mayor energía superficial, mientras que la composición superficial de los sistemas de CuNi es más cercana a la nominal.

La activación de los sistemas mediante tratamiento bajo H₂, de acuerdo a ensayos H₂-TPR, principalmente produce la reducción de las especies metálicas, si bien no se descarta que se reduzca ligeramente una parte superficial de los óxidos cerámicos. En este caso, a diferencia de lo observado al partir de sistemas oxidados, fundamentalmente se forman H₂ y CO como consecuencia de la ausencia general de oxígeno proveniente de la muestra. La reacción comienza a una temperatura más baja que para los catalizadores oxidados probablemente debido a que la activación provoca una mayor dispersión de las partículas metálicas, como parece evidenciar el análisis de los *cermets* usados mediante XRD y XPS. Esto también afecta a la conversión, que aumenta apreciablemente.

El empleo de una temperatura inferior en la calcinación de los materiales favorece la obtención de sistemas con mayor área superficial y un menor tamaño medio de cristal, lo cual repercute, en el caso de los *cermets* de CuNi favorablemente en la facilidad para la activación del metano y en los procesos de transferencia de iones óxido. Estos fenómenos generan un incremento de la actividad catalítica y de la estabilidad de los sistemas.

Los ensayos de intercambio isotópico realizados sobre los catalizadores bimetálicos calcinados a 973 K confirman la aparición de una mayor concentración de defectos al introducir los elementos dopantes Gd o Tb. Además, permiten analizar la influencia que su presencia y su distinta naturaleza ejerce en los

mecanismos que rigen el intercambio iónico. Al mismo tiempo, se ha podido la observar un efecto asociativo que mejora las propiedades de los sistemas para la transferencia de iones oxígeno, dependiente de la naturaleza de las entidades constituyentes de la fase metálica y de la presencia o no de estos elementos dopantes.

Los *cermets* bimetálicos han presentado, en términos generales, buenas propiedades de compatibilidad térmica y química con los materiales más comúnmente empleados como electrolitos en las pilas SOFC. Además, estos sistemas han mostrado valores prometedores de conductividad eléctrica, al menos para los *cermets* dopados con Gd o en ausencia de elementos dopantes. La introducción de Tb, sin embargo, parece ejercer una influencia negativa en la interconexión entre las partículas, hecho que provoca una disminución muy significativa de la conductividad eléctrica.

Respecto a los ensayos en monocelda, éstos han permitido confirmar la idoneidad de estos materiales para el primero de los objetivos propuestos (véase Capítulo 2). Los dos *cermets* analizados han sido capaces, con mejores o peores resultados, de oxidar directamente el metano seco alimentado a la celda de forma estable. En particular, el *cermet* CuNi-C/b ha mostrado un comportamiento estable durante 100 h suministrando una potencia superior a $180 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ cuando se alimentaba una corriente pura de metano a 1073 K. En estos ensayos, se ha revelado como un factor importante a tener en cuenta en el funcionamiento de la celda la microestructura que adopta cada uno de los materiales y por tanto, la relevancia de las propiedades estructurales y texturales. Además, la mayor selectividad hacia la generación de depósitos carbonosos mostrada por el CuNi-CT/b parece estar relacionada con la mayor actividad para oxidación de metano observada para este sistema.